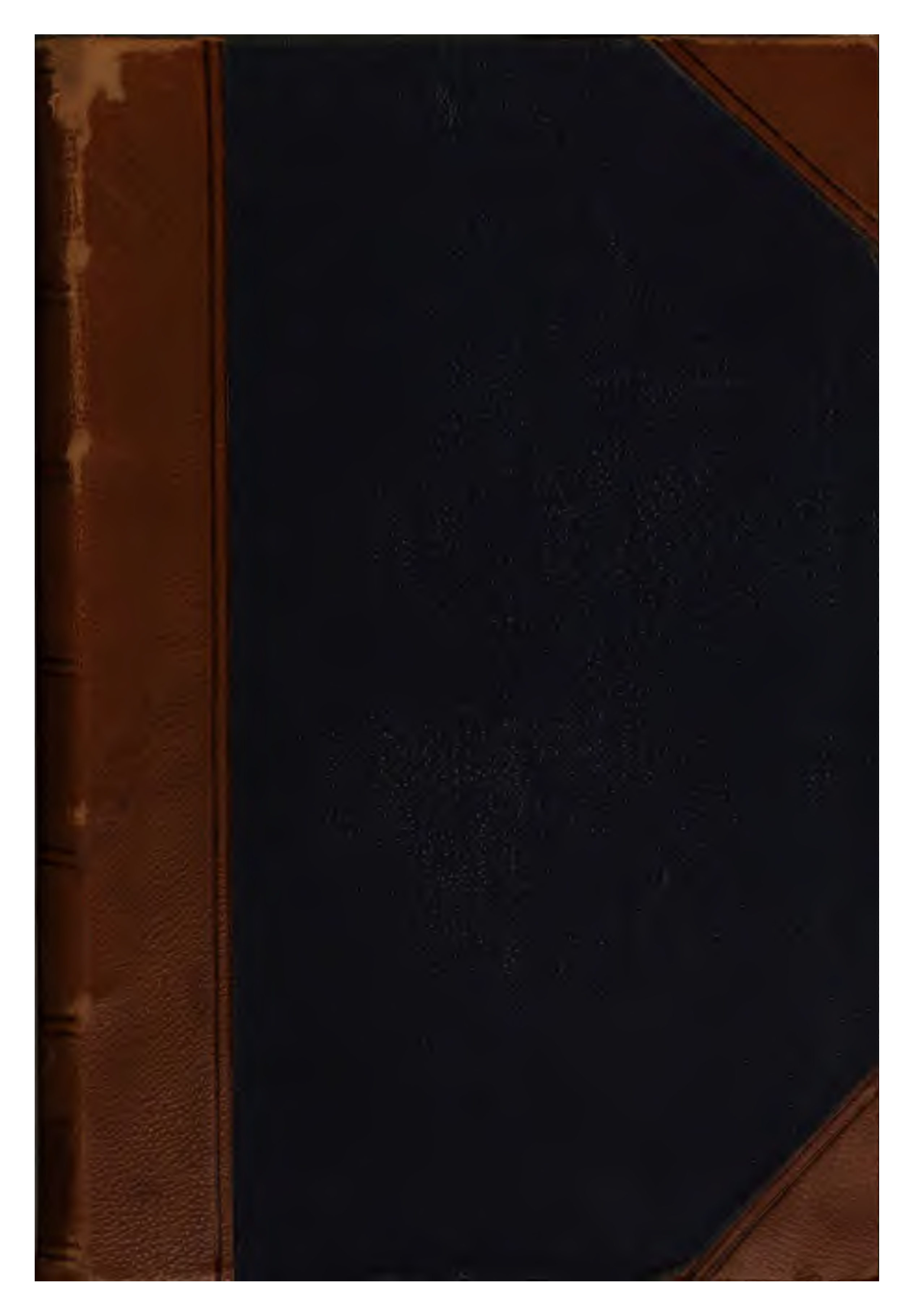


JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND NEUNUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1885.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 31.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1885.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

5

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

INHALT

des einunddreissigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(24. Januar 1885.)

Zweites und drittes Heft.

(19. Februar 1885.)

Viertes Heft.

(13. März 1885.)

Fünftes und sechstes Heft.

(14. April 1885.)

Siebentes Heft.

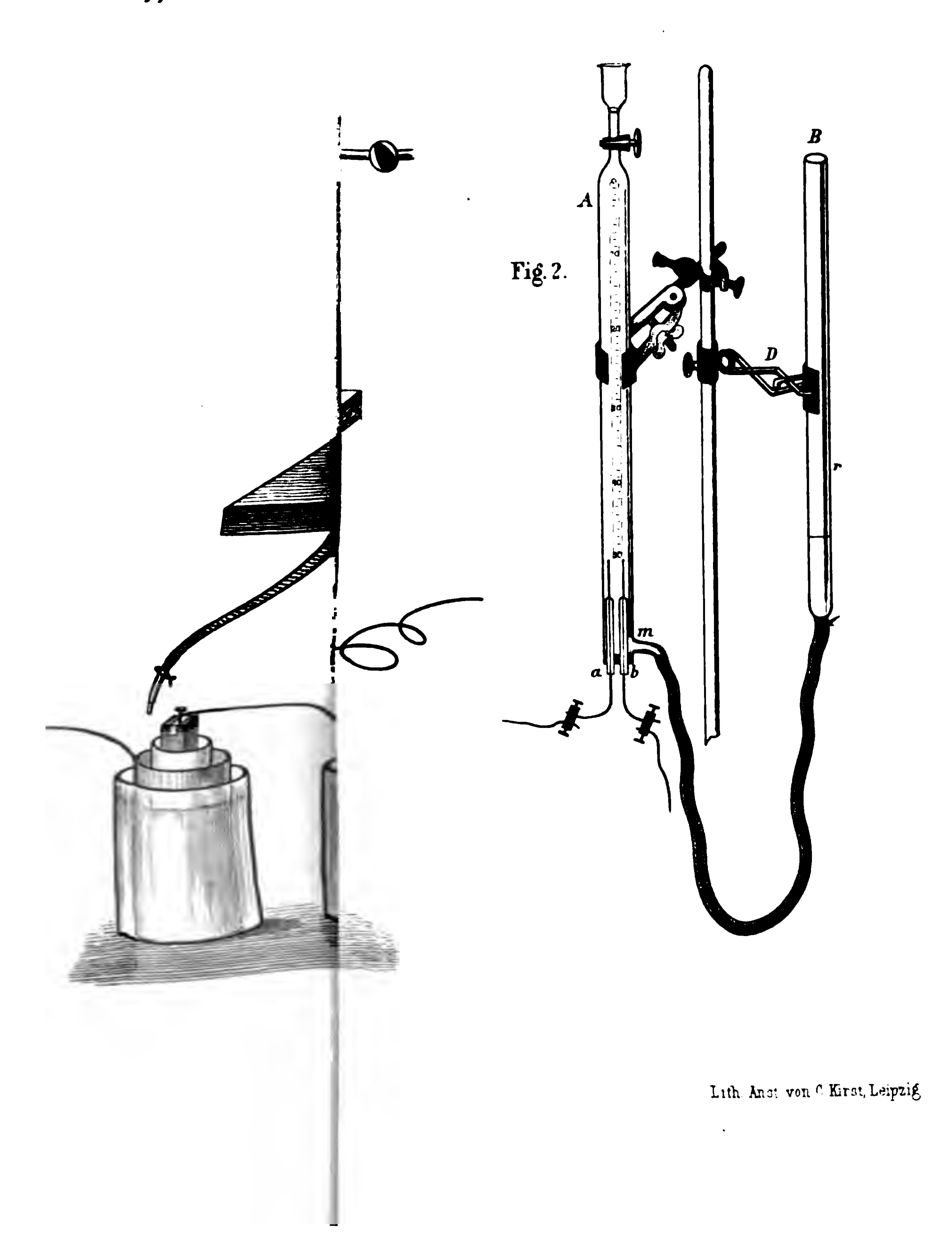
(2. Mai 1885.)

Achtes und neuntes Heft.

(8. Juni 1885.)

Zehntes und elftes Heft.

(27. Juni 1885.)



Lith. Anst. von C. Kirst, Leipzig



Mittheilung

betr. das

Journal für praktische Chemie.

In Folge des am 25. November vorigen Jahres erfolgten Ablebens von Herrn Professor Dr. Hermann Kolbe, welcher das Journal für praktische Chemie nach O. L. Erdmann's Tode nahezu 15 Jahre lang herausgegeben hat, ist dasselbe seines bewährten Leiters beraubt.

Seit sechs Jahren an der Seite des Verstorbenen als Mitredacteur bei der Herausgabe des Journals thätig, habe ich mich entschlossen, die Redaction desselben mit dem Jahre 1885 selbständig zu übernehmen.

Wenn der Titel: „Journal für praktische Chemie" auch nicht mehr dem Inhalte genau entspricht, so soll doch eine Aenderung zunächst nicht vorgenommen werden.

Das Journal bezweckt in erster Linie die Veröffentlichung gediegener Original-Abhandlungen aus den Gebieten der reinen, wie der angewandten Chemie. Soliden Arbeiten theoretisch-chemischen Inhalts wird das Journal nach wie vor gern seine Blätter öffnen.

Mit dem Bestreben der Redaction, vorzugsweise abgerundete Untersuchungen zu publiciren, steht die Absicht, auch kürzere Aufsätze, sowie vorläufige Mittheilungen aufzunehmen, nicht im Widerspruch.

Die Redaction wird die ihr zugehenden Original-Abhandlungen, soweit sie sich zur Aufnahme in das Journal geeignet erweisen, sofort dem Druck übergeben und für deren thunlichst schnelle Veröffentlichung Sorge tragen. — Soweit es zweckmässig erscheint, wird sie bemüht sein, bedeutende Erscheinungen der ausländischen chemischen Literatur theils aus der Feder der Autoren selbst, theils in Auszügen in dem Journal zum Abdruck zu bringen.

Die deutschen Fachgenossen, welche bis jetzt Beiträge dem Journal zur Verfügung gestellt haben, werden dasselbe auch fernerhin, im Verein mit neu hinzukommenden Mitarbeitern stützen und fördern; es seien u. A. die Namen: E. Drechsel (Leipzig), A. Horstmann (Heidelberg), Fr. Knapp, R. Otto (Braunschweig), H. Ost (Hannover), H. Ritthausen (Königsberg), R. Schmitt (Dresden), R. Schneider (Berlin), A. Weddige (Leipzig), Cl. Winkler (Freiberg) genannt.

In dem Bestreben, hervorragende Erscheinungen der nichtdeutschen Literatur gebührend zu berücksichtigen, werde ich ganz wesentlich durch die für das Journal schon thätigen fremdländischen Mitarbeiter unterstützt werden, welche ihre fernere Mithülfe in ausgiebigstem Masse zugesagt haben, Hier mögen C. W. Blomstrand, P. Claesson (Lund), A. Crum-Brown (Edinburgh), S. M. Jörgensen (Kopenhagen), N. Menschutkin (Petersburg), W. Ostwald (Riga), Al. Saytzeff (Kasan), J. Thomsen (Kopenhagen) genannt werden.

Im Hinblick auf die in Aussicht gestellte, werthvolle Hülfe solcher Mitarbeiter konnte der Unterzeichnete, zugleich dem lebhaften Wunsche der Verlagshandlung Folge gebend, den Entschluss zur Fortführung des seit 51 Jahren bestehenden Journals für praktische Chemie fassen; er darf hoffen, dasselbe auf der gleichen Höhe wie bisher zu erhalten.

Professor Dr. E. von Meyer.

Vorstehendem erlaubt sich die Verlagshandlung noch beizufügen, dass das Schlussheft des Jahrgangs 1884 den Nekrolog Hermann Kolbe's und die letzte Experimentaluntersuchung desselben enthalten wird und besonderer Umstände halber erst im Februar 1885 ausgegeben werden kann.

Bezüglich des Umfangs, der Erscheinungsweise und des Preises wird pro 1885 keinerlei Aenderung eintreten.

Leipzig, im Januar 1885.

Johann Ambrosius Barth.

Leipzig, Metzger & Wittig.

Produkte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylverbindungen und Weinsäure;

von

Ernst Kauder.

Viele einbasische Säuren, namentlich die der aromatischen Reihe, geben durch Behandeln mit entsprechenden Mengen von Fünffach-Chlorphosphor Trichloride, Körper, die durch kochendes Wasser, zum Theil sogar durch kochende Natronlauge nicht zersetzt werden. v. Gerichten publizirte vor vier Jahren Studien über Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor unter Druck auf Derivate einer zweibasischen aromatischen Säure, der Phtalsäure[1]), in der Hoffnung, durch diese Reaktion Aufklärung über das eigenthümliche Verhalten des Phtalylchlorides zu erhalten, welches bekanntlich Phtalid sowie neutrale Aether zu bilden im Stande ist. Dabei entstehen, wie derselbe fand, zwei isomere Chloride von der Zusammensetzung $C_8H_4Cl_4O$, jedoch ist die in Aussicht gestellte Fortsetzung der Untersuchung unterblieben.

Das Auftreten zweier isomeren Chloride, welche noch Sauerstoff enthalten, legte die Frage nahe, ob diese Körper in der That die Endprodukte der Reaction von Fünffach-Chlorphosphor auf Phtalsäure und auf zweibasische Säuren überhaupt sind; es war daher von Interesse, die Produkte der möglichst weit gehenden Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor unter Druck auf eine zweibasische Säure genauer zu

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 13, 417.

studiren. Die Bildung eines den Trichloriden der einbasischen Säuren entsprechenden Hexachlorides war an und für sich nicht unwahrscheinlich.

Als Material für diese Untersuchungen wählte ich die Bernsteinsäure.

I. Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor (4 Mol.) auf Succinylchlorid (1 Mol.).

Behandelt man 1 Mol. Bernsteinsäure mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor und erhitzt am Rückflusskühler, so entsteht bekanntlich Succinylchlorid.

$$C_2H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2\,PCl_5 = C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 2\,PCl_3O + 2\,HCl.$$

Die resultirende Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen, und das von 130° an Uebergehende gesondert aufgefangen. Dieses Destillat ist ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Succinylchlorid.

Je 30 Grm. der etwa 8 Grm. Succinylchlorid enthaltenden Flüssigkeit wurden mit 45 Grm. Fünffach-Chlorphosphor in Röhren eingeschlossen und im Paraffinbade auf 230° erhitzt. Nach Beendigung dieser Operation zeigte sich, dass der Fünffach-Chlorphosphor vollständig in Reaktion getreten, und die Flüssigkeit heller geworden war; beim Oeffnen entwich sehr viel Salzsäure. Der Röhreninhalt wurde einer fraktionirten Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit begann bei 90° zu sieden; das von 125° an Uebergehende wurde gesondert aufgefangen. Dieses, zwischen 125° und 215° siedende Destillat lässt, in Wasser eingetragen, ein Oel zu Boden sinken, welches mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und einen scharfen, an Säurechloride erinnernden Geruch besitzt. Das auf diese Weise gereinigte und mit Chlorcalcium getrocknete Oel erstarrt, in Kältemischung gestellt, vollständig zu grossen strahligen Blättern, welche aber nachher bei Zimmertemperatur wieder schmelzen und zwischen 194° und 214° unzersetzt sieden:

Analyse:

I. 0,4134 Grm. Substanz gaben 0,0100 Grm. H_2O und 0,2692 Grm. CO_2.

II. 0,4581 Grm. Substanz gaben 0,0084 Grm. H_2O und 0,2946 Grm. CO_2.

III. 0,1305 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,3870 Grm. AgCl und 0,0125 Grm. Ag.

IV. 0,0853 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,2612 Grm. AgCl und 0,0057 Grm. Ag.

V. 0,1599 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,4685 Grm. AgCl und 0,0205 Grm. Ag.

Berechnet für C_4Cl_6O.	Gefunden.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C_4 = 48 = 17,33 %	17,76	17,54	—	—	—
Cl_6 = 213 = 76,88 „	—	—	76,51	76,32	76,69
O = 16 = 5,77 „	—	—	—	—	—
277					

Aus diesen Analysen kann man folgern, dass der entstandene Körper die Zusammensetzung C_4Cl_6O hat und dass sämmtlicher Wasserstoff des Succinylchlorides durch die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors herausgenommen worden ist. Letztere Reaktion wird bestätigt durch die massenhafte Abspaltung von Salzsäure und den anfänglich niedrigen Siedepunkt der Flüssigkeit. Enthielte diese neben dem Chlorid nur Phosphoroxychlorid, so könnte sie erst von 110° ab sieden, so aber beginnt das Sieden schon bei 90°, offenbar in Folge des beigemengten Dreifach-Chlorphosphors. Die Gegenwart des letzteren wurde mit Sicherheit dadurch erkannt, dass man die Flüssigkeit mit Wasser zersetzte und die so entstehende phosphorige Säure durch die reducirende Wirkung auf Silberlösung nachwies.

Um die Constitution des Chlorides C_4Cl_6O aufzuhellen, wurde dasselbe zunächst mit Schwefelsäure am Rückflusskühler erhitzt. Verdünnte Säure wirkt nicht ein, wohl aber concentrirte im Ueberschuss bei hoher Temperatur. Unter Entwickelung von Salzsäure löst sich das Chlorid auf. Beim Erkalten scheiden sich aus der Flüssigkeit grosse tafelförmige Blätter ab. Dieselben wurden in Wasser, worin sie sich langsam lösten, eingetragen, die Lösung mit Aether aus-

geschüttelt, der Aether filtrirt und eingedunstet. Die zurückbleibende Flüssigkeit scheidet, in heisses Wasser eingetragen, noch etwas unzersetztes Chlorid ab. Die wässerige Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen oder nach längerem Stehen über Schwefelsäure eine weisse, stark hygroskopische Masse. Bringt man dieselbe in ein Becherglas und lässt sie lose bedeckt stehen, so wandelt sie sich in einzelne Krystalle um, die aber bald unter weiterer Aufnahme von Wasser vollständig zerfliessen. Eine Analyse konnte von diesem Körper nicht gemacht werden. Erwärmt man die Krystalle, so schmelzen sie zunächst, dann sublimiren unter gleichzeitigem Austritt von Wasser weisse Blättchen, welche einen zu Thränen reizenden Geruch besitzen, und die nach zweimaliger Sublimation vollständig rein sind. Diese Blättchen sind nicht mehr hygroskopisch, lösen sich langsam, aber vollständig in Wasser. Dampft man die Lösung ein, so erhält man dieselbe hygroskopische Masse wie zuvor. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass das Sublimat das Anhydrid der in Wasser leicht löslichen Säure sei, eine Annahme, welche sich später als richtig erwies. Das Sublimat ist chlorhaltig und hat den Schmelzpunkt 119,5°, es wurde direkt zur Analyse verwandt.

Analyse:

I. 0,2165 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,3610 Grm. Ag Cl und 0,0123 Grm. Ag.

II. 0,2423 Grm. Substanz gaben 0,0100 Grm. H_2O und 0,2567 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_4Cl_2O_3$.		Gefunden. I.	II.
C_4 = 48	= 28,74 %	—	28,89
Cl_2 = 71	= 42,52 „	42,46	—
O_3 = 48	= 28,74 „	—	—
167			

Nach diesen Analysen ist es unzweifelhaft, dass der Körper ein Abkömmling der Maleïnsäure (oder Fumarsäure) ist. Es war nun beobachtet worden, dass die ursprüngliche Säure nicht blos durch Sublimation ausserordentlich leicht in das Anhydrid übergeht, sondern zum Theil schon durch längeres Stehen über Schwefelsäure, ferner durch anhaltendes Kochen

mit bei 40° siedendem Petroleumäther. Die Säure ist in dem letzteren unlöslich, das durch Abspaltung von Wasser sich bildende Anhydrid dagegen leicht löslich; beim Erkalten krystallisirt es in langen, farrenkrautähnlichen Blättern aus. Dieses Verhalten spricht dafür, dass der Körper ein Derivat der Maleïnsäure ist, denn nur die Maleïnsäure und die Abkömmlinge derselben zeigen die Fähigkeit, Anhydride zu bilden. Die Säure ist demnach als

$$\text{Dichlormaleïnsäure, } C_2Cl_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

zu bezeichnen.

Silbersalz der Dichlormaleïnsäure.

Versetzt man die Lösung reiner Dichlormaleïnsäure mit salpetersaurem Silber und neutralisirt nachher mit Ammoniak, so scheidet sich das Silbersalz der Säure in kleinen, seideglänzenden Nädelchen ab, welche in heissem Wasser ziemlich löslich sind. Das trockne Salz explodirt beim Erhitzen mit heftigem Knall. Zur Analyse wurde es in Salpetersäure gelöst, das Silber mit Salzsäure gefällt.

Analyse:

I. 0,2666 Grm. Substanz gaben 0,1747 Grm. AgCl und 0,0117 Grm. Ag.

II. 0,2091 Grm. Substanz gaben 0,1498 Grm. AgCl.

Berechnet für	Gefunden.	
$C_2Cl_2\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix}$	I.	II.
Ag = 54,13 %	53,7	53,91

Methyläther der Dichlormaleïnsäure.

Löst man das reine Anhydrid[1]) in der dreifachen Menge Methylalkohol, sättigt mit Salzsäure, kocht auf, lässt über Nacht stehen und trägt dann in Wasser ein, so fällt der

[1]) Nicht das rohe Anhydrid, welches man durch Zersetzen des Chlorids C_4Cl_6O mit Schwefelsäure erhält. Diesem haftet immer etwas von dem unzersetzten Chlorid an, und man findet dann den Chlorgehalt des Aethers zu hoch, den Kohlenstoffgehalt zu niedrig; so wurden z. B. gefunden 32,9 % C, 2,73 % H und 34,4 % Cl.

Aether aus, der, über Chlorcalcium getrocknet, bei 225° siedet.

Analyse:

0,2435 Grm. Substanz gaben 0,3021 Grm. CO_2 und 0,0616 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_2Cl_2\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$.			Gefunden.
C	=	33,95 %	33,83
H	=	2,81 „	2,81

Der Aether zersetzt sich unter Erwärmung mit alkoholischem Kali zu einem in Alkohol fast unlöslichen, in Wasser leicht löslichen Kaliumsalz. Die durch Salzsäure frei gemachte und der Flüssigkeit durch Aether entzogene Säure erwies sich als obige Dichlormaleïnsäure (Schmelzpunkt des Anhydrides 119,5°).

Nach diesem chemischen Verhalten ist es unzweifelhaft, dass eine Dichlormaleïnsäure und das Anhydrid derselben vorliegen. Es wird somit die Ansicht über die Constitution des Anhydrids, welche ich bei Beschreibung desselben in einer vorläufigen Mittheilung ausgesprochen habe[1]), vollständig bestätigt.

Uebrigens möge nicht unerwähnt bleiben, dass kurz nach Veröffentlichung der citirten Mittheilung, Ciamician und P. Silber[2]) dieselbe Säure auf anderem Wege gefunden und beschrieben haben. Ihre Resultate stimmen mit den von mir gefundenen vollständig überein.

Wenn man aus der Bildung dieser Dichlormaleïnsäure einen Rückschluss auf die Constitution des Chlorides C_4Cl_6O zu machen sucht, so erscheint es naheliegend, dass das Chlorid die Kohlenstoffatome in gleicher Weise wie die Dichlormaleïnsäure mit Chlor und Sauerstoff gebunden enthält.

$$C_2Cl_2\left.\begin{matrix}C|O\\C|O\end{matrix}\right\}O \qquad C_2Cl_2\left.\begin{matrix}C|Cl_2\\C|O\end{matrix}\right\}Cl_2$$

Dichlormaleïnsäureanhydrid — Chlorid

Das Chlorid wäre demnach als ein Dichlormaleïnsäureanhydrid aufzufassen, welches zwei Sauerstoffatome durch

---

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 191 (August).

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 16, 2396, ausgegeben am 22. October.

vier Chloratome ersetzt enthält. Es erhebt sich nun die Frage, welche Rolle spielt das noch übrige Sauerstoffatom in der Verbindung? Ist es mit einem At. Kohlenstoff verbunden, existirt demnach in der Verbindung das Radikal Carbonyl oder ist es das Anhydridsauerstoffatom?

Ehe jedoch Versuche, welche diese Frage lösen sollten, unternommen wurden, musste eine andere eigenthümliche Beobachtung aufgeklärt werden. Nachdem nämlich das flüssige Chlorid längere Zeit bei etwa 10° gestanden hatte, setzte es einige grosse, tafelförmige Krystalle ab. Dieselben wurden herausgenommen und mit Alkohol gewaschen. Sie besassen einen angenehm kampherartigen Geruch und schmolzen bei 41°. Es musste auffallen, dass die Analysen des flüssigen Chlorides gut auf einen Körper von der Zusammensetzung C_4Cl_8O stimmten, obgleich der feste Körper, wie sich herausstellte, immer in dem flüssigen Chlorid gelöst zugegen war.

Die Darstellung und Untersuchung dieses festen Körpers gelang auf folgende Weise. Bei einem Versuche, welcher bezweckte, durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das flüssige Chlorid bei 250° das letzte Sauerstoffatom durch zwei Chloratome zu ersetzen, zeigte sich, dass das in Wasser unlösliche Oel bei der Destillation mit Wasserdampf schon im Kühlrohr zu grossen, weissen Krystallblättern erstarrte, das Gesammtdestillat wurde zunächst geschmolzen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Erkalten krystallisirten schöne Blätter aus. Durch Absaugen von dem flüssigen Chlorid möglichst befreit, wurden dieselben aus 90% Alkohol mehrere Male umkrystallisirt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, besitzen sie einen angenehm kampherartigen Geruch, sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schmelzen bei 41° und sublimiren im geschmolzenen Zustande schon bei niederer Temperatur ausserordentlich leicht. Der Siedepunkt liegt bei 209°.

Analyse:

I. 0,3584 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2292 Grm. CO_2 und 0,0094 Grm. H_2O.

II. 0,1436 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,4360 Grm. AgCl und 0,0105 Grm. Ag.

Berechnet für C_4Cl_6O.			Gefunden. I.	II.
C_4	= 48	= 17,33 %	17,44	—
Cl_6	= 213	= 76,88 „	—	76,75
O	= 16	= 5,77 „	—	—
	277			

Die Analyse ergiebt, dass auch diesem Chlorid die Zusammensetzung C_4Cl_6O zukommt. Daraus, dass das flüssige Chlorid stets geringe Mengen von dem festen über 200° siedenden Körper enthält, erklärt sich die Wahrnehmung, dass der Siedepunkt des flüssigen Chlorides zwischen 194° und 214° schwanken kann, obgleich die Analysen auf ein reines Präparat deuten. Ehe daher mit dem flüssigen Chlorid weitere Reactionen angestellt wurden, musste die Natur des ihm isomeren festen untersucht werden.

Zu diesem Zwecke wurden 5 Grm. des Chlorids (Schmelzp. 41°) mit conc. Schwefelsäure am Rückflusskühler erhitzt. Unter Entwicklung von Salzsäure verschwand es scheinbar. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystallblätter ab, welche, in heisses Wasser eingetragen, sich vollständig lösten. Die aus dieser Lösung durch Eindampfen am Wasserbad erhaltene, stark hygroskopische Säure wurde längere Zeit mit bei 40° siedendem Petroleumäther gekocht, der Petroleumäther filtrirt, etwas eingedunstet und zur Krystallisation an einen kalten Ort gestellt. Es schiessen dann wasserklare, homogene, farrenkrautähnliche Blättchen an, welche über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet und so zur Analyse verwandt wurden. Die Substanz schmilzt bei 119,5° und sublimirt leicht, das Sublimat zeigt denselben Schmelzpunkt. Der Geruch reizt zu Thränen.

Analyse:

I. 0,1921 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2006 Grm. CO_2 und 0,0102 Grm. H_2O.

II. 0,1811 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,3019 Grm. AgCl und 0,0101 Grm. Ag.

Berechnet für $C_4Cl_2O_3$.				Gefunden. I.	II.
C_4	= 48	=	28,74 %	28,5	—
Cl_2	= 71	=	42,52 „	—	42,78
O_3	= 48	=	28,74 „	—	—
	167				

Man darf demnach annehmen, dass diese Verbindung Dichlormaleïnsäureanhydrid ist, da sie in ihrem gesammten Verhalten mit dem Dichlormaleïnsäureanhydrid aus dem flüssigen Chlorid übereinstimmt.

Daraus ist zu folgern, dass in dem festen Chlorid die Kohlenstoffatome und zwei Chloratome in gleicher Weise mit einander verbunden sind, wie in dem flüssigen Chlorid:

$$C_2Cl_2 \begin{matrix} C|O \\ C|O \end{matrix} \Big\} O \qquad C_2Cl_2 \begin{matrix} C|Cl_2 \\ C|Cl_2 \end{matrix} \Big\} O.$$

Dichlormaleïnsäureanhydrid   Chlorid

Zunächst aber galt es nachzuweisen, ob beide Chloride den Fall einer wahren Isomerie oder einer Polymerie repräsentiren. Zu diesem Zwecke führte ich einige

Dampfdichtebestimmungen

nach der Victor Meyer'schen Methode aus. Da beide Chloride erst gegen 200° sieden, so wurde als Heizsubstanz der Dampf von Diphenylamin benutzt.

I. 0,1200 Grm. des Chlorids (Schmelzp. 41°) gaben bei 21° und 764 Mm. Bar. 11,6 Ccm.

II. 0,1029 Grm. des Chlorids (Schmelzp. 41°) gaben bei 20° und 763 Mm. Bar. 10,0 Ccm.

III. 0,1452 Grm. des flüssigen Chlorids gaben bei 22° und 761 Mm. Bar. 15,2 Ccm.

Berechnet für C_4Cl_6O.		Gefunden. I.	II.	III.
Spec. Gew.:	9,59	8,78	8,71	8,18
Entspr. Mol. Gew.:	277	255	252	236

Die Dampfdichten wurden zu niedrig gefunden, weil die Gase, besonders das des flüssigen Chlorides, einer Dissociation unterliegen; bei einer Bestimmung wurde der Dampf so lange erhitzt, bis keine Gasblasen mehr austraten, die Dampf-

dichte wurde dann gleich 4,49 gefunden, als ungefähr 1/2 mal so gross, als die wahre Dampfdichte.

Jedenfalls beweisen die, wenn auch nur annähernden Werthe zur Genüge, dass wir es hier mit dem Fall einer wahren Isomerie und nicht mit einer Polymerie zu thun haben, denn eines der Chloride[1]) müsste sonst die doppelte oder dreifache Dampfdichte besitzen, als die für die Formel C_4Cl_6O berechnete ist.

Wenn man nun nicht annehmen will, dass durch das Zersetzen mit conc. Schwefelsäure bei einem der Chloride eine intramoleculare Umlagerung stattgefunden hat, so bleibt blos die Annahme übrig, dass der Grund der Isomerie in der verschiedenen Function des Sauerstoffatomes zu suchen ist. Um dieser Frage näher zu treten, wurde die Einwirkung von Wasser, Natronlauge, nascirendem Wasserstoff, Ammoniak und primären Aminen auf beide Chloride, namentlich aber auf das verhältnissmässig leichter zugängliche flüssige Chlorid untersucht.

1. Einwirkung von Wasser und Natronlauge.

Wie schon früher gezeigt wurde, sind beide Chloride gegen Wasser sehr beständig; sie lassen sich mit Wasserdampf destilliren. Erhitzt man das flüssige Chlorid mit Wasser auf 130°, so zersetzt es sich etwas. Die Lösung giebt nachher mit salpetersaurem Silber die Chlorreaction und mit Aether lässt sich Dichlormaleïnsäure ausziehen; die Hauptmenge der Verbindung jedoch bleibt unverändert. Man kann dieselbe sogar einige Zeit mit wässriger Natronlauge kochen, ohne dass erhebliche Mengen von dichlormaleïnsaurem Natron gebildet werden; erst nachdem das Chlorid monatelang mit Natronlauge in Berührung gestanden hat, hat es partielle Zersetzung erlitten.

Mit alkoholischer Natronlauge zersetzt es sich unter lebhafter Erwärmung unter Bildung von dichlormaleïnsaurem Natron. Man darf daher das flüssige Chlorid wohl kaum als eine Dichlormaleïnsäure auffassen, in welcher ein Carboxyl

[1]) Die sich ja beide vollständig unzersetzt destilliren lassen.

durch das Radical der Trichloride (CCl_3), das andere durch das Radical der wahren Säurechloride (COCl) ersetzt ist; jedenfalls sollte man dann erwarten, dass wenn überhaupt Zersetzung eintritt, nicht sofort Dichlormaleïnsäure gebildet wird, sondern zunächst ein Abkömmling der Dichlormaleïnsäure entsteht, und zwar eine einbasische Säure, welche das Radical Trichlormethyl $\left(C_2Cl_2{CCl_3 \atop COOH}\right)$ enthält: Perchlormethacrylsäure.

Das feste Chlorid scheint sich auch unter Druck mit Wasser kaum zu zersetzen, ebenso ist es gegen wässrige Natronlauge sehr beständig.

2. Reductionsversuche.

Reductionen mit Natriumamalgam in Eisessiglösung ergaben nichts, diejenigen mit Natriumamalgam in 90 % Alkohol und mit Zinkstaub in Eisessiglösung dasselbe Resultat. Lässt man auf 30 Grm. des flüssigen Chlorides 200 Grm. $3^1/_2$proc. Natriumamalgam einwirken und trägt die Flüssigkeit nachher in Wasser ein, so sinkt ein Oel zu Boden, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist und direct destillirt, den Siedepunct 185°—230° zeigt. Da es einen an Aether erinnernden Geruch besitzt (ein Aether könnte nach der Gleichung

$$C_2Cl_2{CCl_2 \atop CO}Cl_2 + 3\,C_2H_5OH = C_2Cl_2{COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5} + 3\,HCl$$

$+\ C_2H_5Cl$ entstanden sein), so wurde es mit Salzsäure auf 140° erhitzt, um die Säure frei zu machen. Bei diesem Process konnte jedoch, ebenso wie beim Kochen mit Natronlauge, keine Einwirkung beobachtet werden. Siedepunkt, Geruch etc. bleiben dieselben. Lässt man das Oel längere Zeit mit einigen Tropfen Wasser in Berührung, so verschwinden dieselben allmählich, unter beständiger Ausgabe von Salzsäure setzen sich in der Flüssigkeit Krystalle ab, welche, mit Alkohol gewaschen, sich durch ihren Schmelzpunkt (119,5°), den Geruch, die Fähigkeit leicht zu sublimiren und mit Wasser Dichlormaleïnsäure zu bilden, als das Anhydrid derselben erweisen.

Das zum Ausfällen des beschriebenen Oeles angewandte

Wasser wurde mit Salzsäure angesäuert und eingedampft, der Rückstand mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Alkohol filtrirt und eingedunstet. Es hinterbleiben Krystalle, die, aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt, bei 180° schmelzen. Sie sind nicht chlorhaltig, reagiren in wässriger Lösung stark sauer und entwickeln beim starken Erhitzen einen an verbrennenden Zucker erinnernden Geruch; Eigenschaften, welche es unzweifelhaft machen, dass der Körper Bernsteinsäure ist. Verbindungen von der Zusammensetzung $C_2Cl_2{}^{CH_2}_{CH_2}\}O$ oder $C_2H_4{}^{CH_2}_{CH_2}\}O$, welche also an Stelle von Chlor Wasserstoff enthalten, konnte ich nicht isoliren; das durch die Reduction entstehende Oel reagirt u. a. nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien. Es scheint vielmehr, als ob durch die partielle Herausnahme von Chlor der Zusammenhalt der Verbindung gelockert wird und durch Wechselwirkung mit Wasser sich sofort Dichlormaleïnsäureanhydrid bildet, sich also vielleicht ein Process nach der Gleichung: $C_2Cl_2{}^{CCl_2}_{CO}\}Cl_2 + 2H_2O = C_2Cl_2{}^{CO}_{CO}\}O + 4HCl$ vollzieht. Als Grund für diese Annahme möge die Abscheidung des Dichlormaleïnsäureanhydrides aus dem der Reduction unterworfenen Oele mit wenig Wasser gelten. Bei weitergehender Reduction wird das Dichlormaleïnsäureanhydrid in Bernsteinsäure umgewandelt.

In gleicher Weise wurden Reductionen mit geringen Mengen des schwer zu beschaffenden festen Chlorides angestellt, welche jedoch einen Schluss auf die Constitution desselben nicht erlaubten.

Da nun nach Petri[1]) Monobrommaleïnsäure wie Monobromfumarsäure bei vorsichtiger Reduction beide Fumarsäure geben und da ferner den Chloriden analoge Körper, welche an Stelle von Chlor Wasserstoff enthalten (z. B. $C_2Cl_2{}^{CH_2}_{CH_2}\}O$)

[1]) Ann. Chem. Pharm. **195**, 65.

nicht beständig zu sein scheinen, so durfte kaum erwartet werden, durch Reduction einen Einblick in die Constitution der beiden Chloride zu erhalten, es wurden daher diese Versuche verlassen.

3. Einwirkung von Ammoniak auf die Chloride C_4Cl_6O.

Ammoniak in wässriger oder alkoholischer Lösung wirkt auf das flüssige Chlorid unter lebhafter Erwärmung ausserordentlich energisch ein. Um diese heftige Reaction, durch welche stets Bräunung, sogar kohlige Massen auftraten, zu mildern, wurde das Chlorid in absolutem Alkohol gelöst und unter fortwährender Abkühlung ein langsamer Strom von Ammoniak eingeleitet, wobei sich grosse Mengen von Chlorammonium abschieden. Nach einiger Zeit, nachdem die Hauptreaction offenbar vorüber war, wurde der Process unterbrochen, und die Flüssigkeit in Wasser eingetragen. Dabei fiel ein Oel zu Boden, das zwischen 210° und 240° siedet und mit conc. Schwefelsäure erhitzt, Dichlormaleïnsäureanhydrid liefert. Dasselbe enthält keinen Stickstoff. Es lässt sich mit Wasserdämpfen unverändert destilliren, erstarrt in Kältemischung gestellt, schmilzt aber nachher bei Zimmertemperatur wieder vollständig. Da dieser Körper keinen Anhalt über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak aut das flüssige Chlorid darbot, so wurde er auf's Neue in Alkohol gelöst und in die Lösung Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Chlorammonium scheidet sich nicht mehr ab, auch erwärmt sich die Flüssigkeit kaum noch, wohl aber röthet sie sich mit der Zeit. Das mit Wasser gefällte Oel zeigt dieselben Eigenschaften wie vorher. Man kann daher aus diesem Verhalten schliessen, dass Ammoniak in der Kälte nur noch sehr langsam auf das Oel einwirkt. Um über die Zusammensetzung dieses stickstofffreien Körpers Aufschluss zu erhalten, wurden zwei Verbrennungen gemacht. Dieselben ergaben 22,34 % C. u. 0,71 % H. und 21,97 % C. u. 0,70 % H. Da jedoch diese Resultate irgend welche Anhaltspunkte nicht boten, so wurde das Oel mit alkoholischem Ammoniak auf 140° erhitzt. Nach Beendigung dieses Processes zeigten

sich starke, kohlige Abscheidungen, aus denen nichts isolirt werden konnte. Das Filtrat lässt, mit Wasser behandelt[1]), ein krystallisirendes Oel fallen. Die Krystalle zeigten, aus 90 proc. Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 41°, waren frei von Stickstoff und enthielten viel Chlor. Eine Verbrennung dieses Körpers ergab die Abwesenheit von Wasserstoff und 16,6 % Kohlenstoff. Der Körper ist daher wohl als das feste Chlorid anzusprechen, dasselbe enthält 17,8 % C.

Nach diesen Versuchen ist es wahrscheinlich, dass in dem flüssigen Chlorid einige Chloratome ausserordentlich reactionsfähig sind, während andere, vielleicht die des Dichloracetylens (C_2Cl_2), erst beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr für den doppelten Austausch zugänglich sind, dass aber unter dieser Bedingung die Verbindung sich tief eingreifend zersetzt, wenigstens sprechen die kohligen Abscheidungen für letztere Annahme.

Auffallen aber musste es, dass beim Zersetzen des flüssigen Chlorids mit Ammoniak ein Körper zurückbleibt, welcher nach dem oben beschriebenen Verhalten wohl mit Sicherheit als das feste Chlorid angesprochen werden kann. Danach müssten sich beide Chloride gegen dasselbe Agens ausserordentlich verschieden verhalten.

Reines festes Chlorid (Schmelzp. 41°) wird von schwachem alkoholischem Ammoniak selbst beim Erhitzen im Rohr auf 130° (eine Bedingung, die im vorigen Versuche gegeben war, da die Hauptmenge des Ammoniaks zur Zersetzung des vom flüssigen Chloride stammenden Oeles verbraucht wurde) nur wenig angegriffen. Erhitzt man das Chlorid mit starkem alkoholischem Ammoniak auf 140°, so wird es unter Abscheidung von kohligen Massen vollständig zersetzt.

Das feste Chlorid ist daher gegen Ammoniak ziemlich beständig, bei eintretender Einwirkung jedoch zerfällt es vollständig.

---

[1]) Die zur Fällung des Oeles benutzten Waschwässer wurden jedesmal auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, sie hinterliessen Krystalle, die sich hauptsächlich als Chlorammonium erwiesen.

4. Einwirkung von primären Aminen auf die Chloride C_4Cl_6O.

Aethylamin wirkt auf eine alkoholische Lösung des flüssigen Chlorids unter Bräunung ein und schliesslich fällt mit Wasser ein krystallisirendes Oel aus. Die Krystalle wurden gewaschen und aus 90 proc. Alkohol umkrystallisirt, sie zeigten dann den Schmelzpunkt 41°. Sie waren stickstofffrei, eine Chlorbestimmung gab 77 % Cl (das feste Chlorid C_4Cl_6O enthält 76,88 % Cl).

Aethylamin scheint daher, ebenso wie Ammoniak, zersetzend auf das flüssige Chlorid zu wirken, während es das feste Chlorid nicht angreift.

Einwirkung von Anilin auf das flüssige Chlorid.

Löst man das flüssige Chlorid in 90 proc. Alkohol und setzt Anilin zu, so scheiden sich binnen Kurzem unter Erwärmung weisse, silberglänzende Blättchen ab. Dieselben wurden von der anhaftenden Flüssigkeit durch Absaugen getrennt, mehrere Male mit Wasser, in dem sie unlöslich sind, gewaschen, um das salzsaure Anilin vollständig zu entfernen. Darauf wurde der in Nadeln krystallisirende Körper mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunktsbestimmungen der verschiedenen Krystallisationen ergaben, dass der Körper anfänglich bei 191° schmilzt, dass von da ab der Schmelzpunkt um einige Grade steigt, bis er bei 196° konstant wird. Die Substanz sieht rein weiss aus, wird jedoch beim längeren Liegen gelb, ebenso färbt sich die absolut alkoholische Lösung der rein weissen Substanz immer gelblich. Der Körper ist chlor- und stickstoffhaltig. Obgleich er sich äusserlich als einheitliche Substanz repräsentirt, so ergaben doch die Analysen, dass er sich in Lösung partiell zersetzt (wofür allerdings die Gelbfärbung spricht), denn verschiedene Krystallisationen, welche alle den Schmelzpunkt 196° hatten, ergaben folgende Daten:

I.	56,6 % C	3,5 % H	VI.	Cl = 23,08 %
II.	56,6 „ C	3,55 „ H	VII.	Cl = 23,2 „
III.	57,32 „ C	3,59 „ H	VIII.	N = 8,51 „
IV.	57,8 „ C	3,44 „ H		
V.	58,2 „ C	3,45 „ H		

Ein Körper von der Zusammensetzung

$$C_2Cl_2\begin{matrix}CNC_6H_5\\C\quad O\end{matrix}\Big\}NC_6H_5$$

enthält 60,56 % C, 3,15 % H, 8,83 % N und 22,4 % Cl. Besser passen die analytischen Resultate auf eine Anilidsäure, entstanden durch Aufnahme von Wasser, nämlich auf eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_2Cl_2\begin{matrix}C(NC_6H_5)NHC_6H_5\\COOH\end{matrix},$$

dieselbe enthält 57,3 % C, 3,58 % H, 8,35 % N und 21,2 % Cl.

Der Körper löst sich nicht in wässerigen Alkalien, wohl aber mit ausserordentlicher Leichtigkeit in alkoholischem Kali, aus welcher Lösung er beim Versetzten mit Wasser unverändert wieder ausfällt. Lässt man die Lösung über Nacht stehen, so fällt nachher nichts mehr aus, und es hat sich Anilin gebildet. Dies Verhalten spricht wohl kaum dafür, dass wir es hier mit einer Anilidsäure zu thun haben. Mit alkoholischem Ammoniak auf 120° erhitzt, löst der Körper sich vollständig, ohne sich nach dem Erkalten wieder abzuscheiden, dampft man die Flüssigkeit ein, so findet man, dass Anilin gebildet worden ist. Mit concentrirter wässriger Salzsäure auf 120° erhitzt, löst er sich ebenfalls; die Lösung enthält salzsaures Anilin. Mittelst Aether lässt sich eine Säure ausziehen, deren Sublimat bei 119,5° schmilzt. Man darf daher wohl annehmen, dass der Körper ein Abkömmling der Dichlormaleïnsäure ist.

Da Anilin selbst bei Siedhitze auf das feste Chlorid nicht einwirkt, so ist auch die Vermuthung ausgeschlossen, dass ein Produkt der Reaktion von Anilin auf das dem flüssigen Chlorid stets beigemengte feste Chlorid die Ursache der abweichenden analytischen Resultate sein kann.

Hieran anschliessend wurde zu der Untersuchung der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Phenylsuccinimid geschritten. Es lag die Vermuthung nahe, dass es durch diese Reaktion gelingen werde, Körper von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}NC_6H_5$ und $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix}NC_6H_5$ also

chlorirte Abkömmlinge des Dichlormaleïnphenylimids darzustellen. Vielleicht ist es mit Hülfe dieser Körper möglich, einen Aufschluss über die Constitution des Produktes der Reaktion von Anilin auf das flüssige Chlorid und des flüssigen Chlorids selbst zu erhalten.

II. Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Phenylsuccinimid.

Phenylsuccinimid wurde nach den Angaben von Laurent und Gerhardt[1]) durch zehnminutenlanges Kochen von Bernsteinsäure mit Anilin dargestellt. Dabei entweicht Wasser, und es tritt die Reaction nach folgender Gleichung ein:

$$C_2H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + NH_2C_6H_5 = C_2H_4\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}NC_6H_5 + 2H_2O.$$

Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse. Dieselbe wurde zerkleinert und wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen. Nach dem Entfärben mit Thierkohle krystallisirt das Phenylsuccinimid aus der wässrigen Lösung in Spiessen rein aus, die, bei 100° getrocknet, bei 156° schmelzen. Dieselben wurden mit Fünffach-Chlorphosphor in Mengenverhältnissen, welche der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NC_6H_5 + 3PCl_5 = C_2Cl_2\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}NC_6H_5 + 3PCl_3 + 4HCl$$

entsprechen, unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel am Rückflusskühler erhitzt. Unter bedeutender Entwicklung von Salzsäure verflüssigt sich die Masse; beim Erkalten scheidet sich kein Fünffach-Chlorphosphor ab. Darauf wird bis 130° abdestillirt. Die Flüssigkeit beginnt unter 100° zu sieden, das Destillat erwies sich als Dreifach-Chlorphosphor. Das über 130° Siedende scheidet, in kaltes Wasser eingetragen, einen gelben, offenbar viel Harz enthaltenden Körper ab, welcher mit Alkohol mehrere Male ausgekocht wurde (bisweilen löst sich alles in Alkohol auf). Aus dem heissen Alkohol scheiden sich homogene, weisse, silberglänzende Blättchen ab, welche aus Alkohol

[1]) Ann. chim. phys. [3] 24, 179.

mehrere Male umkrystallisirt bei 201° schmelzen und leicht sublimiren; das Sublimat schmilzt bei derselben Temperatur. Sie sind chlor- und stickstoffhaltig. Zur Analyse wurden sie bei 100° getrocknet.

Analyse:

I. 0,2344 Grm. gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,2720 Grm. AgCl und 0,0069 Grm. Ag.

II. 0,3413 Grm. Substanz gaben bei 11° und 762,5 Mm. Bar. 17,2 Ccm. Stickstoff.

III. 0,2150 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,0412 Grm. H_2O und 0,3932 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_2Cl_2\frac{CO}{CO}NC_6H_5$.			Gefunden. I.	II.	III.
C_{10}	= 120	= 49,59 %	—	—	49,87
H_5	= 5	= 2,06 „	—	—	2,13
Cl_2	= 71	= 29,34 „	29,77	—	—
N	= 14	= 5,78 „	—	6,02	—
O_2	= 32	= 13,22 „	—	—	—
	242				

Die Analyse bestätigt, dass der Körper das Phenylimid der Dichlormaleïn- oder -fumarsäure ist. Da die Verbindung mit Salzsäure erhitzt salzsaures Anilin und eine Säure, deren Anhydrid bei 119,5° schmilzt, liefert, so darf man sie wohl als

Dichlormaleïnphenylimid

ansprechen. Dasselbe reagirt in alkoholischer Lösung neutral und löst sich schon in kalter, verdünnter, wässriger Natronlauge. Erwärmt man die Lösung zum Kochen, so entweicht Anilin.

Hieran anschliessend soll folgende Beobachtung erwähnt werden. Das Harz, dem mittelst Alkohol das Dichlormaleïnphenylimid entzogen wurde, enthielt bisweilen einen in Alkohol, Aether, Benzol etc. unlöslichen, amorphen Körper. Derselbe löst sich in wässriger Natronlauge leicht auf; beim Erwärmen entsteht zunächst ein Geruch, der dem der Carbylamine ähnelt, schliesslich riecht die Flüssigkeit nach Anilin. Setzt man Salzsäure zu der Lösung, so fällt derselbe amorphe Körper rein weiss wieder aus. Diese Operation des Lösens

und Fällens mit Natronlauge und Salzsäure wurde viermal wiederholt, bis die alkalische Lösung keinen Geruch nach Anilin mehr gab. Der resultirende Körper löst sich mit saurer Reaktion etwas in heissem Wasser, doch lässt er sich aus der Lösung nicht krystallisirt erhalten. Trocknet man ihn bei 90°, so bräunt er sich. Er ist chlor- und stickstoffhaltig, die Analyse gab folgende Zahlen: 43,19 % C, 2,64 % H, 23,73 % Cl. Aus der alkalischen Lösung lässt er sich durch Essigsäure nicht fällen. Aus einer mit Essigsäure neutralisirten Lösung fällt mit Chlorbarium ein amorphes Salz, welches 24,03 % Ba enthält. Die anfängliche Vermuthung, dass der Körper die dem Dichlormaleïnphenylimid entsprechende Anilidsäure $C_2 Cl_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{CO\,NH\,C_6H_5}{CO\,OH}$ sein werde, bestätigt sich demnach nicht, denn diese würde 46,1 % C, 2,72 % H, 27,3 % Cl, ihr Bariumsalz 21,0 % Ba enthalten. Da aus dem Körper in keiner Weise krystallisirende Produkte erhalten werden konnten, so wurde von seiner weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Dichlormaleïnphenylimid wurde nun mit Fünffach-Chlorphosphor auf 250° erhitzt, nachher Alles in Benzol gelöst, durch Schütteln mit Eiswasser die Phosphorchloride entfernt, und das Benzol abgedampft. Dabei zeigte sich, dass sehr viel Harz gebildet worden war. Aus demselben lässt sich ein bei 209° schmelzender, in Blättchen krystallisirender Körper ausziehen, der Chlor und Stickstoff enthält. Die Analyse gab 46,75 % C, 1,81 % H und 39,38 % Cl; ein Dichlormaleïnphenylimid, in welchem ein Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt ist $\left(C_2 Cl_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{C\,Cl_2}{CO} N\,C_6H_5\right)$, enthält 40,4 % C, 1,7 % H und 47,8 % Cl. Der analysirte Körper ist daher vielleicht ein Gemenge von Verbindungen, welche die Zusammensetzung $C_2 Cl_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{C\,Cl_2}{CO} NC_6H_5$ und $C_2 Cl_3 \left.\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\right\} NC_6H_5$ besitzen.

Da jedoch bei der Darstellung dieses Gemenges schon die Hauptmenge des Dichlormaleïnphenylimides verharzte, so

musste es aufgegeben werden, auf diesem Wege einen Einblick in die Constitution der Chloride oder des Produktes der Reaktion von Anilin mit dem flüssigen Chlorid zu erlangen.

Betrachtungen über die Constitution der Chloride C_4Cl_6O.

Fasst man die Ergebnisse der Untersuchungen über die Einwirkung von conc. Schwefelsäure, Wasser, Natronlauge, nascirendem Wasserstoff, Ammoniak und primären Aminen auf beide Chloride zusammen, so zeigt sich:

1. Dass das flüssige Chlorid mit Sicherheit als ein Derivat der Maleïnsäure erkannt worden ist und dass es daher mit dem Namen Dichlormaleïntetrachlorid zu belegen ist.

2. Dass das feste Chlorid nach der Reaktion mit conc. Schwefelsäure ebenfalls als ein Dichlormaleïntetrachlorid angesprochen werden kann.

Ich möchte nun vorschlagen, beide Chloride als α-Dichlormaleïntetrachlorid (flüssig) und β-Dichlormaleïntetrachlorid (Schmelzp. 41°) zu unterscheiden.

Der Grund der Isomerie beider Verbindungen ist jedenfalls in der verschiedenen Funktion des Sauerstoffatomes zu suchen. Dass das feste Chlorid im Allgemeinen gegen diejenigen Agentien, welche das flüssige Chlorid leicht angreifen, sehr beständig ist, findet vielleicht Erklärung in der Annahme, dass die vier extraradikalen Chloratome direkt mit den Kohlenstoffatomen verbunden sind, dass man es daher als ein substituirtes Dichlormaleïnsäureanhydrid von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix}\Big\}O$ auffassen kann. Das flüssige Chlorid wäre dann ein substituirtes Dichlormaleïnsäureanhydrid von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\Big\}Cl_2$, welches an Stelle des bekanntlich reaktionsfähigen Anhydridsauerstoffatomes zwei reaktionsfähige Chloratome enthält, eine Annahme, mit der das chemische Verhalten des Chlorides am besten im Einklang steht. Die Beständigkeit des flüssigen Chlorides gegen Wasserdampf macht es unwahrscheinlich, dass das Sauer-

stoffatom in der den Säurechloriden eigenthümlichen Combination COCl mit Chlor und Kohlenstoff verbunden ist, man müsste denn die Annahme machen, dass durch Häufung von Chloratomen der Complex COCl anders fungirt, als in den wahren Säurechloriden. Als Bestätigung für die Annahme, dass das flüssige Chlorid ein den Anhydriden entsprechender Körper von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\Big\}Cl_2$ sei, könnte man anführen, dass mittelst Wasser eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_3\\COOH\end{matrix}$ nicht erhalten werden kann, sondern dass sofort Dichlormaleïnsäure gebildet wird und dass ferner durch die Reaktion mit Anilin jedenfalls ein Körper von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CNC_6H_5\\CO\end{matrix}NC_6H_5$ gebildet wird, nicht aber eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CNC_6H_5NHC_6H_5\\CO\,NHC_6H_5\end{matrix}$, welche muthmasslich entstehen würde, wenn das Chlorid den Charakter eines Säurechlorides $\left(C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_3\\COCl\end{matrix}\right)$ besässe. Das Produkt der Reaktion mit Anilin konnte, wie früher gezeigt wurde, leider nicht scharf erkannt werden, ich führe diese Verbindung hier an, um zugleich auf die Resultate v. Gerichtens zu verweisen, welcher aus den anlogen Chloriden der Phtalsäure[1]) nur Verbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_4\begin{matrix}CNC_6H_5\\CO\end{matrix}\Big\}NC_6H_5$ erhielt.

In beiden Chloriden ist jedenfalls der Atomkomplex $C_2Cl_2\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$ enthalten. Wird derselbe durch Agentien angegriffen (alkoholisches Ammoniak unter Druck), so zerfällt die Verbindung unter Abscheidung von kohligen Massen.

An dieser Stelle möge auch noch erwähnt werden, dass Versuche über Einwirkung von Chlor und Brom namentlich auf das flüssige Chlorid angestellt wurden, in der Hoffnung,

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 13, 420.

Derivate der Bernsteinsäure zu erhalten, es zeigte sich jedoch, dass Chlor weder auf das kalte noch das siedende Chlorid einwirkt. Brom wirkt beim Erhitzen auf 130° im Rohr auch nicht ein, es lässt sich nachher durch Erhitzen im Wasserbad wieder vollständig austreiben.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich neben seinen sonstigen Eigenschaften das flüssige Chlorid am schärfsten von dem isomeren Perchlorvinyläther $\left.\begin{matrix} C_2Cl_3 \\ C_2Cl_3 \end{matrix}\right\} O$.

III. Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die Chloride C_4Cl_6O bei 270°.

Schon früher war gezeigt worden, dass durch die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor das flüssige Chlorid sich hauptsächlich in das stabilere feste umwandelt. Lässt man diese Einwirkung 24 Stunden bei 240° oder sechs Stunden bei 270° vor sich gehen, so findet man nachher neben dem festen Chlorid viel Hexachloräthan:

$$C_2Cl_2 \left.\begin{matrix} CCl_2 \\ CCl_2 \end{matrix}\right\} O + 3PCl_5 = 2C_2Cl_6 + 2PCl_3 + PCl_3O.$$

Dasselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vom festen Chlorid (Schmelzp. 41°) getrennt. Es schmilzt bei 183°, sublimirt äusserst leicht und besitzt einen angenehm kampherartigen Geruch. Eine Chlorbestimmung bestätigte die Annahme, dass die Verbindung Hexachloräthan ist.

0,1138 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,4021 Grm. AgCl und 0,0091 Grm. Ag.

Berechnet für C_2Cl_6.	Gefunden.
Cl = 89,88 %	90,03 %

Auch wenn dem Gemisch der Chloride neben Fünffach-Chlorphosphor etwas Aluminiumchlorid zugesetzt worden war, entstanden dieselben Körper. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_2Cl_2 \begin{matrix} CCl_3 \\ CCl_3 \end{matrix}$ also ein Hexachlorid der Dichlormaleïnsäure, welches den Trichloriden der einbasischen Säuren entsprechen würde, scheint nicht zu existiren, sondern

im Entstehungszustande sofort, unter Addition von vier Chloratomen, in zwei Moleküle Hexachloräthan zu zerfallen.

Weitere Untersuchungen wurden daher in dieser Richtung nicht angestellt.

Hieran anschliessend soll noch folgende Beobachtung erwähnt werden. Bei der Destillation der rohen Chloride C_4Cl_8O (erhalten durch Zersetzen des beigemengten Phosphoroxychlorides mittelst Wasser) durch Wasserdampf bleibt in der Retorte bisweilen ein Oel zurück, welches sich in Wasser nicht unerheblich löst und beim Schütteln aus dieser Lösung wieder milchig abgeschieden wird. Die Gesammtmenge dieses öligen Rückstandes wurde mittelst Scheidetrichter abgetrennt und direkt der Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit beginnt bei 105° zu sieden, bis 110° geht die Hälfte derselben über, das Destillat ist Wasser. Die zweite Hälfte siedet zwischen 190° und 260°. Unterwirft man dieselbe einer fraktionirten Destillation, so ergiebt sich, dass sie ein Gemenge zweier Körper ist. Die Hauptmenge, bis 220° übergehend, erstarrt krystallinisch, der Rest (Siedepunkt 220°—260°) jedoch nicht. Die Krystalle wurden aus Petroleumäther umkrystallisirt, sie erwiesen sich als Dichlormaleïnsäureanhydrid.

Das Oel besteht demnach zum grössten Theil aus Dichlormaleïnsäure nebst einer geringen Menge eines bei 240° bis 260° siedenden Oeles, welches ich nicht näher habe untersuchen können. Die Gegenwart der Dichlormaleïnsäure erklärt sich leicht auf folgende Weise: Ist Succinylchlorid mit etwas zu wenig Fünffach-Chlorphosphor eingeschlossen worden, so dass die Chlorirung nicht ausschliesslich bis zur Bildung der Dichlormaleïntetrachloride gehen kann, so wird neben diesen Körpern auch das chlorärmere Dichlormaleïnchlorid gebildet werden, welches durch Behandeln mit Wasser Dichlormaleïnsäure liefert. Schliesst man Succinylchlorid mit genügenden Mengen von Fünffach-Chlorphosphor ein und erwärmt genügend lang, so lässt sich nachher mit Wasserdampf Alles übertreiben. Die geringen Mengen des zwischen 240° und 260° siedenden Oeles bewirken jedenfalls, dass sich die Dichlormaleïnsäure aus der wässrigen Lösung

milchig abscheidet. In der Gegenwart der leicht löslichen Dichlormaleïnsäure aber ist der Grund zu suchen, weshalb sich das Oel in Wasser löst. Bei der Destillation zerfällt die Dichlormaleïnsäure, wie zu erwarten war, in Wasser und ihr Anhydrid.

IV. Einwirkung von Chlor auf Succinylchlorid.

Die Darstellung der Dichlormaleïntetrachloride war insofern äusserst misslich, als die meisten Röhren, in denen 1 Mol. Succinylchlorid mit 4 Mol. Fünffach-Chlorphosphor erhitzt wurden, in Folge massenhafter Abspaltung von Salzsäure, explodirten. Da nun beobachtet worden war, dass diese Abspaltung schon bei niedriger Temperatur vor sich ging (etwa bei 170°), so wurde der Versuch gemacht, ob nicht Chlorgas, durch siedendes Succinylchlorid geleitet, die Wasserstoffatome aus dem Radikal Aethylen herauszunehmen im Stande sei, und ob sich nicht zwei Chloratome, wie dies ja auch bei der chlorirenden Wirkung des Fünffach-Chlorphosphors der Fall war, an die Stelle der Wasserstoffatome setzen.

Chlor wurde in langsamem Strome durch Succinylchlorid geleitet, wodurch in der That Salzsäure abgespalten wurde. Dieser Process wurde so lange fortgesetzt, bis das Chlorgas nur noch in geringem Maasse in Reaktion trat. Nach Beendigung dieser Operation sieht die Flüssigkeit gelb aus und siedet unter Bräunung zwischen 130° und 190°. Ein kleiner Theil derselben wurde in Wasser eingetragen. Die Chloride verschwanden unter Hinterlassung einer weissen Krystallmasse, welche ihrerseits in heissem Wasser löslich war, sauer reagirte und aus der wässrigen Lösung in kleinen, chlorfreien Prismen krystallisirte. Die Gegenwart dieses Körpers machte von vorn herein die Annahme wahrscheinlich, dass das Succinylchlorid nicht vollständig in Dichlormaleïnsäurechlorid umgewandelt worden war.

In die am Rückflusskühler in einer Retorte befindlichen Chloride wurde tropfenweise Methylalkohol eingetragen. Unter stürmischer Entwicklung von Salzsäure und bedeuten-

der Erwärmung fand eine Einwirkung statt, schliesslich wurde nach Zusatz eines Ueberschusses von Methylalkohol eine Stunde lang gekocht. Aus dieser Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten prachtvolle, weisse Spiesse ab, welche durch Absaugen abgesondert und aus 90proc. Alkohol mehrere Male umkrystallisirt wurden. Ueber Schwefelsäure getrocknet zeigen sie den Schmelzpunkt 102°, sind chlorfrei und sublimiren beim Erwärmen, namentlich aber im geschmolzenen Zustand, ausserordentlich leicht.

Analyse:

0,1774 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,0910 Grm. H_2O und 0,3256 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_2H_2 \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix}$.	Gefunden.
C_6 = 72 = 50,00 %	50,00
H_8 = 8 = 5,55 „	5,69
O_4 = 64 = 44,44 „	—

Die Analyse deutet, darauf, dass die Verbindung

Fumarsäuremethyläther

ist. Die oben beschriebenen Eigenschaften stimmen vollständig mit denen des von Anschütz[1]) aus fumarsaurem Silber und Jodmethyl dargestellten Aethers überein. Erhitzt man den Aether mit Natronlauge, so löst er sich auf. Säuert man die erkaltete Lösung mit Schwefelsäure an, so fällt ein Körper aus, der aus heissem Wasser in Prismen krystallisirt und der sich durch sein gesammtes Verhalten (er sublimirt bei etwa 200° ohne vorher zu schmelzen) unzweifelhaft als Fumarsäure erweist.

Bei dem hohen Preise der Fumarsäure dürfte es sich vielleicht empfehlen, kleine Mengen derselben auf diesem Wege darzustellen; die Bedingungen, unter denen die günstigste Ausbeute erzielt wird, sollen noch näher untersucht werden. Jedenfalls aber ist der fumarsaure Methyläther im Bedarfsfalle auf die beschriebne Weise leicht und vollständig rein zu beschaffen.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 2282.

Die ursprüngliche Flüssigkeit, woraus dieser Methyläther auskrystallisirt war, wurde in Wasser eingetragen. Dabei fiel ein Oel zu Boden, welches mittelst Scheidetrichter abgetrennt und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Bei der Destillation ging zuerst in geringer Menge ein krystallinischer Körper über, der sich als fumarsaurer Methyläther erwies. Die Flüssigkeit destillirte zwischen 218° bis 225° vollständig über. Nach mehrmaliger Rectifikation hatte sie den Siedepunkt 223°—225°. Sie ist chlorhaltig.

Analyse:

I. 0,1889 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,0676 Grm. H_2O und 0,2664 Grm. CO_2.

II. 0,1448 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,1325 Grm. AgCl und 0,0067 Grm. Ag.

Gefunden.

I. C = 38,47 %		II. Cl = 24,16 %
H = 3,97 „		

Der Entstehung nach kann der Aether entweder Monochlorbernsteinsäure-, Monochlormaleïn- oder -fumarsäure- oder Dichlormaleïn- oder -fumarsäuremethyläther sein. Es enthalten:

	$C_2H_3Cl\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$.	$C_2HCl\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$.	$C_2Cl_2\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$.
C =	39,9	40,33	38,95 %
H =	4,98	3,92	2,81 „
Cl =	19,66	19,94	33,4 „

Vorstehende Analysen, namentlich der gefundene Wasserstoffgehalt, machen es wahrscheinlich, dass der Aether (Sdp. 223°—225°) ein Monochlormaleïn- oder -fumarsäureäther ist, welcher etwas Dichlormaleïnsäureäther enthält. Durch die Gegenwart des letzteren würde sich der höhere Chlor- und der niedere Kohlenstoffgehalt erklären, zumal der Dichlormaleïnsäureäther wegen des fast gleichen Siedepunktes (225°) durch Destillation nicht entfernt werden kann.

Der Aether (Sdp. 223°—225°) wurde mit Salzsäure auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich in der Röhre Krystallwarzen abgeschieden. Da jedoch beim Oeffnen der Röhre neben Chlormethyl in Folge secundärer Einwirkung

viel Kohlensäure entwich, so wurden die Krystalle einstweilen nicht weiter untersucht, das Sublimat derselben schmilzt bei 178°—183°. Aus der Flüssigkeit lässt sich neben einer Säure, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, mittelst Aether etwas Dichlormaleïnsäure ausziehen, welche am Geruch und dem Smp. des Anhydrides (119.5°) erkannt wurde.

Somit ist die Annahme erwiesen, dass dem Aether (Sdp. 223°—225°) etwas Dichlormaleïnsäureäther beigemischt ist. Da nun der Aether (Sdp. 223°—225°) einen dem sicher erkannten Dichlormaleïnsäureäther äusserst nahen Siedepunkt besitzt, so ist die Annahme wahrscheinlich, dass er im Wesentlichen Monochlorfumarsäureäther ist.

Perkin und Duppa erhielten bei ihren Studien über Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Weinsäure[1]) aus der dabei entstehenden Säure einen Aethyläther, der den Siedepunkt 243°—245° besass; die Säure selbst, die sie nicht analysirten, bezeichneten sie wegen ihrer grossen Löslichkeit in Wasser als Monochlormaleïnsäure, eine Angabe, welche in fast sämmtliche Lehrbücher übergegangen ist.

Da nun zwischen Aethyl- und Methylverbindungen die Differenz der Siedepunkte meist 20° beträgt, so war es wahrscheinlich, dass der aus dieser Säure dargestellte Methyläther, mit dem aus Succinylchlorid durch Chlor und Methylalkohol dargestellten, identisch sein werde.

V. Einwirkung von 4 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Weinsäure.

50 Grm. Weinsäure wurden mit 275 Grm. Fünffach-Chlorphosphor am Rückflusskühler erhitzt; es soll dabei nach den Angaben von Perkin und Duppa Chlormaleïnchlorid entstehen. Jedenfalls bildet sich zunächst Dichlorbernsteinsäurechlorid

$$C_2H_2(OH)_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 4\,PCl_5 = C_2H_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 4\,PCl_3O + 4\,HCl,$$

welches unter Abspaltung von Salzsäure

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 105 und 129, 373.

$$C_2H_2Cl_2\genfrac{}{}{0pt}{}{COCl}{COCl} - HCl = C_2HCl\genfrac{}{}{0pt}{}{COCl}{COCl}$$

in Monochlormaleïnchlorid übergeht. Der Fünffach-Chlorphosphor wurde bei diesem Process fast vollständig aufgebraucht. Nach Verjagung des Phosphoroxychlorids bis 130° wurde ein Theil der zurückbleibenden Flüssigkeit am Rückflusskühler mit Methylalkohol behandelt. Unter Entwicklung von Salzsäure gelangt derselbe zur Einwirkung. Beim Eintragen in Wasser lässt die Flüssigkeit ein Oel zu Boden sinken, welches mittelst Scheidetrichter abgetrennt und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach mehrmaliger Rectification siedet dasselbe unter geringer Abspaltung von Salzsäure bei 223°—225°.

Analyse:

0,2318 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,1842 Grm. AgCl und 0,0087 Grm. Ag.

Gefunden.	Berechnet für $C_2HCl\genfrac{}{}{0pt}{}{COOCH_3}{COOCH_3}$.
Cl = 20,89 %	19,94 %

Erhitzt man diesen Aether mit Salzsäure auf 120°, so ist nachher starker Druck von Kohlensäure vorhanden, mit Aether lässt sich eine Säure ausziehen, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, deren Sublimat bei 181° schmilzt.

Diese Eigenschaften machen es wahrscheinlich, dass der beschriebene Aether mit dem flüssigen Aether (erhalten aus Succinylchlorid mit Chlor und Methylalkohol) identisch ist. In dem Chlorid $C_2HCl\genfrac{}{}{0pt}{}{COCl}{COCl}$ besitzen wir nun ein bequemes Material, welches die Säure $C_2HCl\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$ ziemlich rein liefern muss, ohne dass sich secundäre Processe (Abspaltung von Kohlensäure) abspielen können.

Das Chlorid wird in Wasser eingetragen, in dem es sich vollständig löst. Nachher wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether filtrirt und eingedunstet. Dabei hinterbleibt eine

reine weisse Masse, die, wie schon erwähnt, nach Perkin und Duppa Monochlormaleïnsäure sein soll. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, kaum jedoch in Benzol und Petroleumäther. Dampft man die wässrige Lösung ein und trocknet nachher über Schwefelsäure, so zeigt die Säure den Schmelzpunct 178°—182°, die vorher geschmolzne Säure schmilzt bei etwa 186°, das Sublimat bei 191°. Erhitzt man die Säure mit Salzsäure auf 130°, so ist nachher Druck von Kohlensäure vorhanden.

Carius[1]) beschreibt eine Säure, die er neben anderen Produkten aus Benzol mittelst chloriger Säure erhielt und die er wegen der Fähigkeit, ein Anhydrid zu bilden, wohl mit Recht als Monochlormaleïnsäure anspricht, dieselbe hat den Schmelzpunct 171°—172°. Es galt nun nachzuweisen, ob diese Säure mit der aus Weinsäure erhaltenen identisch oder isomer ist, da beide Säuren, wie Carius selbst angiebt, einander sehr ähnlich sind.

Die rohe Säure wurde zu diesem Zwecke in wenig Alkohol gelöst, die Lösung mit viel Benzol versetzt und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallabscheidung eingedampft. Unter die Glocke der Luftpumpe gestellt, scheiden sich aus der Lösung kleine, harte Warzen von krystallinischer Structur ab. Sie sind nicht hygroskopisch, schmelzen bei 191° (also wie das Sublimat der rohen Säure), besitzen in der Kälte keinen Geruch, sublimiren ohne Abspaltung von Wasser und zeigen nach mehrmaliger Sublimation immer noch den Schmelzpunct 191°. Das Sublimat löst sich, wie die Säure, äusserst leicht in Wasser, beide sind daher wohl als identisch anzusehen.

Analyse:

I. 0,3095 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3606 Grm. CO_2 und 0,0600 Grm. H_2O.

II. 0,2124 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,1918 Grm. AgCl und 0,0079 Grm. Ag.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 142, 139 und 155, 217.

	Berechnet für $C_2HCl\frac{COOH}{COOH}$.	Gefunden. I.	II.
C_4	= 48 = 31,89 %	31,78 %	—
H_3	= 3 = 1,99 „	2,15 „	—
Cl	= 35,5 = 23,59 „	—	23,56
O_4	= 64 = 42,53 „	—	—
	150,5		

Nach diesen Analysen haben wir es unzweifelhaft mit einer Monochlormaleïn- oder Fumarsäure zu thun. Aber schon die Eigenschaft, ohne Abspaltung von Wasser zu sublimiren, macht es höchst unwahrscheinlich, dass die Säure, wie Perkin und Duppa annahmen, eine Monochlormaleïnsäure ist, im Gegentheil, dies Verhalten spricht so recht eigentlich für ein Derivat der Fumarsäure. Die Carius'sche Säure, die, wie schon erwähnt, bei der Sublimation leicht unter Abspaltung von Wasser ein Anhydrid liefert, welches mit Wasser die Säure regenerirt, scheint demnach die wahre Monochlormaleïnsäure zu sein und unterscheidet sich durch diese Reaction wie durch den Schmelzpunkt wesentlich von der oben beschriebenen Säure, welche aus Weinsäure mittelst Fünffach-Chlorphosphor entsteht.

Die grosse Löslichkeit in Wasser ist kein genügender Grund, letztere Verbindung als Derivat der Maleïnsäure anzusprechen, ist doch die mit Sicherheit erkannte Monobromfumarsäure in Wasser auch äusserst leicht löslich.

Weitere Verschiedenheiten der Carius'schen Säure mit der in Rede stehenden ergeben sich bei einer genauen Untersuchung und Vergleichung der Salze.

Das saure Kaliumsalz.

Man löst die reine Säure in Wasser, theilt die Lösung in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Kalilauge, fügt dann den andern hinzu und dampft etwas ein. Beim Erkalten schiesst ein Salz in wasserklaren, prismatischen Krystallen an, welche mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst wurden. Das lufttrockne Salz verändert sein Gewicht beim Stehen unter dem Exsiccator

nicht, ebenso findet beim Trocknen auf 115° keine Gewichtsabnahme statt.

0,3633 Grm. der bei 115° getrockneten Substanz gaben, mit Schwefelsäure erhitzt und schwach geglüht, 0,1674 Grm. K_2SO_4.

Berechnet für $C_2HCl\genfrac{}{}{0pt}{}{COOK}{COOH}$	Gefunden.
K = 20,73 %	20,68

Die Analyse ergiebt, dass das saure Kaliumsalz der obigen Säure ohne Wasser krystallisirt, während das saure Kaliumsalz der Carius'schen Säure 1 Mol. H_2O enthält.

Das Bariumsalz.

Die reine Säure wurde in Wasser gelöst und mit Barytwasser neutralisirt, die Flüssigkeit filtrirt und auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure krystallisirt das Salz in wasserklaren Prismen aus, die zu grossen Warzen vereinigt sind. Dieselben wurden mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst.

Analyse:

I. 0,9835 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren, beim Trocknen auf 118° bis zum constanten Gewicht, 0,1560 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_2HCl\left.\genfrac{}{}{0pt}{}{COO}{COO}\right\}Ba + 3aq.$	Gefunden.
3aq = 15,90 %	15,86

II. 0,3887 Grm. des bei 118° getrockneten Salzes gaben 0,3157 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_2HCl\left.\genfrac{}{}{0pt}{}{COO}{COO}\right\}Ba$	Gefunden.
Ba = 47,98 %	47,76

Das neutrale Barytsalz hat daher eine Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_2HCl\left.\genfrac{}{}{0pt}{}{COO}{COO}\right\}Ba + 3aq$, ist in Wasser ziemlich löslich und verhält sich bezüglich des Wassergehaltes wie das Barytsalz der Fumarsäure (dasselbe kryst. auch mit 3 aq). Die Carius'sche Säure dagegen liefert ein

Barytsalz, das 5 aq enthält und sich aus Wasser in schwer löslichen Krystallrinden abscheidet.

Das Silbersalz.

In der Lösung der reinen Säure bewirkt salpetersaures Silber einen weissen Niederschlag in geringer Menge, der sich in Salpetersäure löst. Wird darauf die Flüssigkeit filtrirt und mit Ammoniak neutralisirt, so fällt das Silbersalz scheinbar amorph aus. Dasselbe ist ziemlich unbeständig und verträgt selbst gelindes Erhitzen im Luftbad nicht ohne partielle Zersetzung. Es bräunt sich in geringem Maasse und löst sich hernach nicht mehr vollständig in verdünnter Salpetersäure auf. Das zur Analyse benutzte Salz wurde im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

0,3028 Grm. Substenz gaben, mit Salzsäure gefällt, 0,2264 Grm. AgCl und 0,0091 Grm. Ag.

Berechnet für $C_2HCl\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix}$	Gefunden.
Ag = 59,27 %	59,14

Das Salz verpufft beim Erhitzen, doch lange nicht so heftig wie dichlormaleïnsaures Silber.

Der Methyläther.

Die reine Säure wurde in Methylalkohol gelöst, und in die Lösung Salzsäure geleitet. Der mit Wasser gefällte Aether wurde über Chlorcalicum getrocknet und destillirt, er siedet bei 224°.

Analyse:

0,3304 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1240 Grm. H_2O und 0,4833 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_2HCl\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$	Gefunden.
C = 40,33 %	39,86
H = 3,92 „	4,17

Nach allen diesen Versuchen ist es unzweifelhaft, dass

wir es hier mit einer der Carius'schen Säure isomeren Verbindung zu thun haben. Da die Säure ohne Abspaltung von Wasser sublimirt und die Salze (namentlich das Bariumsalz) denen der Fumarsäure analog sind, so ist sie mit Sicherheit als

Monochlorfumarsäure

anzusprechen.

Durch rasches Erhitzen der Monochlorfumarsäure auf hohe Temperatur destilliren neben unveränderter Säure und neben Wasser geringe Mengen einer öligen Flüssigkeit über, welche mit Wasser behandelt, eine schwach hygroskopische Säure liefern. Jedenfalls ist, wie zu erwarten war, durch den Destillationsprocess das Anhydrid der Carius'schen Säure gebildet worden, welches mit Wasser in Monochlormaleïnsäure übergeht. Zur Untersuchung konnte ich dieselbe nicht völlig rein, namentlich nicht frei von Monochlorfumarsäure erhalten. — Erhitzt man das Monochlorfumarylchlorid mit Fünffach-Chlorphosphor auf 230°, so werden unter Abspaltung von Salzsäure beide Dichlormaleïntetrachloride, vorwiegend aber das β-Dichlormaleïntetrachlorid gebildet.

Da der Methyläther aus Succinylchlorid mit Chlor und Methylalkohol mit dem Monochlorfumarsäureäther (siehe S. 26 u. 28) identisch ist, so muss derselbe auch als Monochlorfumarsäuremethyläther angesprochen werden.

Jetzt galt es noch, aus dem Gemisch der Chloride $C_2H_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$, $C_2HCl\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$ und $C_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$ die Monochlorfumarsäure zu isoliren. Zu diesem Zwecke wurde ein Theil der Chloride mit Wasser zersetzt, wodurch sich die Hauptmenge der Fumarsäure abscheidet. Die Flüssigkeit wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der Aether filtrirt und eingedunstet. Die zurückbleibende Krystallmasse hinterlässt, mit wenig kaltem Alkohol behandelt, geringe Mengen von Fumarsäure. Die Lösung wurde mit viel Benzol versetzt und auf dem Wasserbad eingedunstet, bis die Flüssigkeit anfing, Krystalle abzusetzen. Dieselben bestanden im Wesentlichen aus Fumarsäure, die zuletzt sich abscheidenden Kry-

stalle wurden zur Entfernung der Dichlormaleïnsäure abgesaugt, dann wieder in etwas absolutem Alkohol gelöst und mit Benzol versetzt. Durch fractionirte Krystallisation gelingt es so, die Monochlorfumarsäure, als leichter löslichen Körper, von der Fumarsäure zu trennen und fast rein zu erhalten. Sie schmilzt bei 191°, sublimirt leicht, das Sublimat schmilzt ebenfalls bei 191°. Es ist somit nachgewiesen, dass das Chlorid $C_2HCl\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$, wie es neben Fumarylchlorid und Dichlormaleïnchlorid aus Succinylchlorid durch Einleiten von Chlor entsteht, Monochlorfumarylchlorid ist.

Noch bleibt zu erwähnen, dass aus dem besprochenen Gemisch von Chloriden, welches mit Fünffach-Chlorphosphor nicht so viel Salzsäure abspaltet wie Succinylchlorid, die Dichlormaleïntetrachloride bequemer und ohne grössere Verluste dargestellt werden können, dass also die Hoffnung, welche in das Studium der Einwirkung von Chlor auf Succinylchlorid gesetzt wurde, sich vollständig erfüllt hat.

Fasst man nun die Resultate der schon früher bekannten und jetzt erweiterten Beobachtungen zusammen, so ergiebt sich, dass durch die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor resp. Chlor auf Succinylverbindungen der Reihe nach folgende Körper entstehen:

$$\text{I.}\quad C_2H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + PCl_5 = C_2H_4\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O + PCl_3O + 2\,HCl.$$

$$C_2H_4\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O = \text{Bernsteinsäureanhydrid.}$$

$$\text{II.}\quad C_2H_4\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + PCl_3O.$$

$$C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} = \text{Succinylchlorid.}$$

$$\text{III.}\quad C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + Cl_2 = C_2H_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 2\,HCl.$$

$$C_2H_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} = \text{Fumarylchlorid.}$$

IV. a. $C_2H_2{COCl \atop COCl} + Cl_2 = C_2HCl{COCl \atop COCl} + HCl.$

b. $C_2H_2(OH)_2{COOH \atop COOH} + 4PCl_5 = C_2HCl{COCl \atop COCl} + 4PCl_3O$
$+ 5HCl.$

$C_2HCl{COCl \atop COCl}$ = Monochlorfumarylchlorid.

V. a. $C_2HCl{COCl \atop COCl} + Cl_2 = C_2Cl_2{COCl \atop COCl} + HCl.$

b. $C_2H_4{COCl \atop COCl} + 3PCl_5 = C_2Cl_2{COCl \atop COCl} + 3PCl_3 + 4HCl.$

$C_2Cl_2{COCl \atop COCl}$ = Dichlormaleïnsäurechlorid.

VI. $C_2H_4{CO \atop CO}NC_6H_5 + 3PCl_5 = C_2Cl_2{CO \atop CO}\}NC_6H_5 + 3PCl_3$
$+ 4HCl.$

$C_2Cl_2{CO \atop CO}NC_6H_5$ = Dichlormaleïnphenylimid.

VII. a. $C_2Cl_2{COCl \atop COCl} + PCl_5 = C_2Cl_2{CCl_2 \atop CO}\}Cl_2 + PCl_3O.$

b. $C_2Cl_2{COCl \atop COCl} + PCl_5 = C_2Cl_2{CCl_2 \atop CCl_2}\}O + PCl_3O.$

$C_2Cl_2{CCl_2 \atop CO}\}Cl_2 = \alpha$-Dichlormaleïntetrachlorid.

$C_2Cl_2{CCl_2 \atop CCl_2}\}O = \beta$-Dichlormaleïntetrachlorid.

VIII. $C_2Cl_2{CCl_2 \atop CCl_2}\}O + 3PCl_5 = 2C_2Cl_6 + PCl_3O + 2PCl_3.$

C_2Cl_6 = Hexachloräthan.

Nach diesen Versuchen erscheint es unmöglich, von einer zweibasischen Säure, der Dichlormaleïnsäure, ein den Trichloriden der einbasischen Säuren entsprechendes Hexachlorid darzustellen; wird das letzte Sauerstoffatom herausgenommen, so zerfällt die Verbindung unter Addition von vier Chloratomen in Hexachloräthan.

Durch weitere Studien an anderen zweibasischen Säuren ist festzustellen, ob sich dieselben bezüglich ihrer Reaction mit Fünffach-Chlorphosphor analog der Dichlormaleïnsäure verhalten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig begonnen un dim chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig vollendet.

Braunschweig, December 1884.

Ueber die Einwirkung der Halogene auf die Trimethylsulfinsalze;

von

L. Dobbin und **O. Masson.**

I. Einwirkung von Jod auf die Haloidsalze des Trimethylsulfins.

Schüttelt man trockenes Trimethylsulfinjodid mit einer ätherischen Jodlösung, so entsteht eine dicke schwarze Flüssigkeit, die stark nach Jod riecht. Sie löst sich leicht in Alkohol auf, bleibt aber, nach Verdampfen desselben unverändert zurück. Mit Wasser erwärmt, zersetzt sie sich langsam unter Abscheidung von Jod. Es gelang uns nicht, den Körper zur Analyse rein darzustellen; zweifellos gehört er aber zu der Reihe von sogenannten Superjodiden. Jörgensen[1]) erhielt eine ähnliche Triäthylsulfinverbindung, welche ein krystallinisches Doppelsalz mit Quecksilberjodid bildete.

Jodlösung wirkt auf das Trimethylsulfinbromid und -chlorid in ähnlicher Weise ein, nur liefern die Produkte nach dem Waschen mit Aether und Auflösen in Alkohol lange röthlich-schwarze Krystalle. Diese riechen nach Jod, und sind, selbst in trockener Luft, nicht beständig. Unter diesen Umständen haben wir gar nicht versucht, Analysen

---

[1]) Dies. Journ. [2] 3, 338.

auszuführen; ihre Aehnlichkeit aber mit den weiter unten zu beschreibenden sehr beständigen Verbindungen führt zu dem Schlusse, dass sie aus dem Brom- respective Chlordijodid des Trimethylsulfins bestehen, also nach der Formel $(CH_3)_3SBrJ_2$, resp. $(CH_3)_3SClJ_2$ zusammengesetzt sind.

Eine ähnliche, und sehr wahrscheinlich mit dem letzteren identische Verbindung erhält man durch die Einwirkung von Chlorjod auf das Trimethylsulfinjodid.

II. Einwirkung von Brom auf das Jodid.

In einer Atmosphäre von Bromdampf färben sich die trockenen Krystalle des Trimethylsulfinjodids schnell rothbraun und zerfliessen nach und nach unter bedeutender Wärmeerzeugung zu einer dunklen Flüssigkeit. Wendet man flüssiges Brom an, so schmelzen die Krystalle gleich unter Zischen. Nach vollendeter Reaction lässt man die Flüssigkeit einige Zeit in einem Luftstrome stehen, wodurch überschüssiges Brom entfernt wird und eine roth-schwarze Masse resultirt. Nach mehrmaligem Waschen mit Aether löst man die Masse in heissem Alkohol auf; und aus der so erhaltenen Lösung scheidet sich beim Erkalten eine reichliche Menge glänzender orange-rother Krystalle ab. Die Mutterlauge liefert beim Verdampfen im luftleeren Raume noch einige Krystalle, die eine etwas dunklere Farbe besitzen. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Durch die Analyse erhielten wir Zahlen, welche auf die Zusammensetzung eines Bromadditionsproduktes des Trimethylsulfindibromjodids $(CH_3)_3SJBr_2$ stimmten.

Den Schwefel bestimmten wir durch Verbrennung mit einer Mischung von fünf Gewichtstheilen kohlensaurem Kali und einem Theile Kaliumchlorat.

Die Halogene wurden nach Auflösen der Substanz in verdünnter schwefligsaurer Lösung als Silbersalze bestimmt, und zwar so, dass bei einem Versuche Silberbromid und -jodid zusammen gefällt wurden, und im zweiten Silberbromid allein nach der Entfernung von Jod durch schwefelsaures Kupferoxydul.

I.	0,2625 Grm. der Subst. gaben	0,0946 Grm. CO_2	u.	0,0623 Grm. H_2O.
II.	0,2564 „ „ „ „	0,0944 „	„ „	0,0605 „ „
III.	0,2329 „ „ „ „	0,1421 „	$BaSO_4$.	
IV.	0,2258 „ „ „ „	0,2330 „	AgBr.	
V.	0,1073 „ „ „ „	0,1797 „	AgBr + AgJ.	

Berechnet für $(CH_3)_3SJBr_2$.		Gefunden.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C_3	9,87	9,83	10,04	—	—	—
H_9	2,47	2,63	2,62	—	—	—
S	8,79	—	—	8,38	—	—
J	34,89	—	—	—	—	34,74
Br_2	43,96	—	—	—	43,90	—

Eigenschaften des Trimethylsulfindibromjodids.

Die orange-rothen Krystalle sind nicht zerfliesslich und an der Luft ganz beständig. Sie schmelzen unter theilweiser Zersetzung bei 94°—95°. Bei höherer Temperatur erhält man ein braunes Destillat und schliesslich bei etwa 180° Methylsulfid und Joddampf. Die Krystalle sind wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich löslich in heissem Alkohol. Beim langen Stehen erleidet die alkoholische Lösung langsame Zersetzung. In Berührung mit Wasser (sowohl kaltem als heissem) schmelzen die Krystalle zu einer beinahe schwarzen Flüssigkeit, die etwas Aehnlichkeit mit dem Superjodide besitzt. Durch anhaltendes Kochen lösen sich die schwarzen Tropfen unter Abscheidung von Jod vollständig auf.

Platinchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung einen voluminösen gelblichen Niederschlag. Letzterer löst sich in heissem Wasser auf und setzt sich aus dieser Lösung in den goldgelben Würfeln und Octaëdern ab, die für das Platindoppelsalz von Trimethylsulfinchlorid charakteristisch sind. Platinbestimmungen bestätigten diese Annahme.

I. 0,2377 Grm. Substanz gaben 0,0824 Grm. Pt.
II. 0,2436 „ „ „ 0,0843 „ „

Berechnet für $2(CH_3)_3SCl, PtCl_4$.		Gefunden.	
		I.	II.
Pt	34,94	34,66	34,60

Die alkoholische Lösung des Dibromjodids mit frisch-

gefälltem Silberoxyd geschüttelt, verliert ziemlich schnell ihre Farbe unter Bildung von Silberhaloïden und nimmt eine stark alkalische Reaction an, was der Bildung von Trimethylsulfinhydrat zuzuschreiben ist. Beim Verdunsten scheiden sich Krystalle von Jodoform ab. Silbernitrat und Silbersulfat entfärben die Lösung auch, die Flüssigkeit reagirt dann stark sauer.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung alkoholische Kalilauge bis zur Entfärbung, so entsteht ein gelber Niederschlag von Jodoform, der durch Wasserzusatz vermehrt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Haloidsalze von Kalium und Trimethylsulfin. Die Einwirkung von wässriger Kalilauge ist ähnlich, jedoch entsteht kein Jodoform, sondern ein unbeständiges Zwischenprodukt, welches der Flüssigkeit eine opalisirende grüne Färbung ertheilt.

Durch Behandeln mit Ammoniakflüssigkeit liefern die Krystalle einen unlöslichen schwarzen Körper, der, nach vorsichtigem Waschen und Trocknen, die Eigenschaften von Jodstickstoff zeigt, und beim Berühren mit grosser Heftigkeit explodirt. Das Filtrat enthält Haliodsalze von Ammonium und Trimethylsulfin.

Trockenes Ammoniakgas wirkt ganz anders. Bringt man die Krystalle in einen Strom trockenen Ammoniakgases, so färben sie sich gleich dunkelgrün, und bald darauf tiefschwarz. Endlich, nach etwa zwei Stunden, hat die Substanz eine apfelgrüne Farbe angenommen; es resultirt ein Additionsprodukt, dessen Zusammensetzung durch die Formel

$$(CH_3)_3 SJBr_2, 2 NH_3$$

ausgedrückt wird, und welches amorph, nicht explosiv, und nur in einer Ammoniakatmosphäre beständig ist. In trockenem Luftstrome verliert es Ammoniak, anfangs sehr schnell, nach und nach langsamer, und wird wieder schwarz. Es schmilzt bei einer Temperatur von 75°—80°, verliert Ammoniak schnell, und hinterlässt das ursprüngliche Dibromjodid. Einfache Auflösung in Alkohol bewirkt eine ähnliche Zersetzung.

Man bestimmte die Zusammensetzung dieser sehr unbeständigen Verbindung wie folgt: Die in einem Porzellan-

schiffchen befindliche gewogene Menge gepulverten Dibromjodids wurde in einem Stöpselglas längere Zeit der Einwirkung eines trockenen Ammoniakstromes ausgesetzt. Von Zeit zu Zeit wurde das im Gläschen enthaltene Ammoniak durch Luft verdrängt, und die Gewichtszunahme bestimmt, bis das Gewicht constant blieb.

Auf diese Weise gaben 0,7172 Grm. des Dibromjodids 0.7841 Grm. der Ammoniakverbindung.

	Procent. Gewichtszunahme.
Berechnet für $(CH_3)_3SJBr_2, 2NH_3$	9,34
Gefunden	9,32

III. Einwirkung von Chlor auf Trimethylsulfinjodid.

Man bringt das trockene und gepulverte Trimethylsulfinjodid in einen Kolben und leitet einen Chlorstrom hindurch. Das Jodid schmilzt zuerst unter Wärmeentwicklung und bildet eine schwarze dickflüssige Masse, welche sich ziemlich schnell in einen trockenen gelben Körper verwandelt. Das Produkt ist Trimethylsulfindichlorjodid, $(CH_3)_3SJCl_2$. Es lässt sich leicht reinigen, auf dieselbe Weise wie das Dibromjodid und scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung in reichlicher Menge in kleinen gelben Krystallen ab, welche denen des Dibromjodids sehr ähneln: nur sind letztere orangeroth. Beim Verdunsten im luftleeren Raume liefert die Mutterlauge noch einige Krystalle von einer etwas dunkleren Farbe. Bei längerem stehen erleidet die alkoholische Lösung Zersetzung, und zwar bedeutend schneller als die Lösung des Dibromjodids.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1953 Grm. Substanz gaben 0,0931 Grm. CO_2 u. 0,0582 Grm. H_2O.
II. 0,1847 „ „ „ 0,0892 „ „ „ 0,0565 „ „
III. 0,2321 „ „ „ 0,1959 „ $BaSO_4$.

Berechnet für $(CH_3)_3SJCl_2$.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
C_3	13,09	13,05	13,17	—
H_9	3,27	3,31	3,40	—
S	11,63	—	—	11,59
J	46,18	—	—	—
Cl_2	25,83	—	—	—

Eigenschaften. Die gelben Krystalle des Dichlorjodids sind an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Bei 103° — 104° schmelzen sie unter theilweiser Zersetzung, bei höherer Temperatur liefern sie zunächst ein braunes Destillat, und oberhalb 170° Dämpfe von Jod und Methylsulfid. Platinchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung einen gelblichen Niederschlag, der identisch ist mit dem aus der Lösung des Dibromjodids erhaltenen, was durch folgende Bestimmungen festgestellt ist:

I. 0,1176 Grm. Substanz gaben 0,0404 Grm. Pt.
II. 0,1621 „ „ „ 0,2458 „ AgCl.

Berechnet für $[(CH_3)_3SCl]_2 . PtCl_4$.		Gefunden.
Pt	34,94	34,85
Cl	37,71	37,51

Silbersalze und Kalihydrat wirken auf das Dichlorjodid gerade so, wie auf das Dibromjodid, ein. Ammoniakflüssigkeit erzeugt Jodstickstoff. Mit trockenem Ammoniakgase liefert es eine Verbindung: $(CH_3)_3 SJCl_2, 2 NH_3$, während bei deren Bildung ganz ähnliche Farbenänderungen stattfinden wie beim Dibromjodid. Nur ist das Endprodukt etwas dunkler gefärbt, und, der Luft ausgesetzt, verliert es nicht nur Ammoniak, sondern zieht Feuchtigkeit an und wird schwarz und dickflüssig, was mit der entsprechenden Verbindung des Dibromjodids nicht der Fall ist. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde auf die vorher beschriebene Weise synthetisch bestimmt:

0,2738 Grm. des Dichlorjodid gaben 0,3067 Grm. der Ammoniakverbindung.

	Procent. Gewichtszunahme.
Berechnet für $(CH_3)_3SJCl_2, 2 NH_3$	12,36
Gefunden	12,02

IV. Einwirkung von Chlorjod auf das Trimethylsulfinchlorid.

Wie man erwarten konnte, erhält man bei dieser Reaction Trimethylsulfindichlorjodid. Die beim Uebergiessen des trockenen Chlorids mit Chlorjod stattfindende Reaction gleicht genau der, welche man bemerkt, wenn man das Jodid mit

Brom behandelt. Unter Zischen und Wärmeerzeugung schmilzt das Salz zu einer schwarzen Masse. Durch Waschen mit Aether wird diese fest und nimmt eine gelbe Farbe an. Die durch Auflösen in Alkohol erhaltenen gelben Krystalle sind dem Aussehen und den Eigenschaften nach identisch mit denen des nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Dichlorjodids.

V. Einwirkung von Chlorjod auf Trimethylsulfinbromid.

Diese Reaction liefert eine Verbindung, welche nach dem Waschen mit Aether und der Krystallisation aus Alkohol der Farbe nach zwischen dem Dichlor- und dem Dibromjodid liegt, und ihnen sonst sehr ähnlich ist. Sie schmilzt bei 87° unter partieller Zersetzung, welche bei 180°—190° vollständig wird.

Verbrennungen gaben folgende Zahlen, welche mit der Zusammensetzung von Trimethylsulfinchlorbromjodid stimmen.

I. 0,3071 Grm. Substanz gaben 0,1314 Grm. CO_2 u. 0,0832 Grm. H_2O.
II. 0,3228 „ „ „ 0,1378 „ „ „ 0,0894 „ „

Berechnet für $(CH_3)_3SClBrJ$.		Gefunden.	
		I.	II.
C	11,27	11,67	11,64
H	2,82	3,01	3,07

VI. Einwirkung von Brom auf Trimethylsulfinbromid.

Diese Einwirkung gleicht sehr der von Brom auf das Jodid, nur sind die Produkte der beiden Reactionen sehr verschieden. Die Krystalle schmelzen unter Wärmeerzeugung, und es resultirt eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche durch Waschen mit Aether nicht fest wird. Aus alkoholischer Lösung erhält man keine Krystalle, und nach der Verdampfung des Alkohols bleibt die Substanz dem Aussehen nach unverändert. Die Flüssigkeit riecht stark nach Brom, und zersetzt sich, der Luft ausgesetzt, langsam unter Bildung von Trimethylsulfinbromid, welches Wasser anzieht und sich darin auflöst. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade zersetzt sich die Verbindung schnell, und beim Schütteln mit Wasser löst sie sich unter Zersetzung auf.

Da wir diese Substanz nicht analysiren konnten, so hielten wir es für zweckmässig, einige quantitative Versuche über ihre Bildung zu machen. Wir arbeiteten mit reinem und längere Zeit bei 100° getrocknetem Trimethylsulfinbromid. 0,2441 Grm. des Bromids wurden etwa zwei Stunden lang einem trockenen, mit Bromdampf beladenen Luftstrom

ausgesetzt. Die anfangs entstandene rothe Flüssigkeit nahm während dieser Zeit dem Volumen nach schnell zu, wurde tiefer gefärbt und beweglicher. Die Gewichtszunahme betrug 1,3208 Grm., was einer Zunahme von zwischen elf und zwölf Bromatomen, auf ein Molekül des Bromids berechnet, äquivalent ist. Beim längeren Stehen in einem trockenen Luftstrome verlor diese Flüssigkeit langsam ihr Brom, wie folgende Tabelle zeigt:

0,2441 Grm. $(CH_3)_3SBr$	Gewicht	Gew.-Zunahme	Procent. Gewichtszunahme	Molek. Br auf ein Molek. $(CH_3)_3SBr$ berechnet
nach dem Bromiren . . .	1,5639	1,3028	541	5,30
„ 2 Stdn. im Luftstrome	0,7510	0,5069	207	2,03
„ 4 „ „ „	0,5483	0,3042	124	1,22
„ 6 „ „ „	0,5031	0,2590	106	1,04
„ 8 „ „ „	0,4777	0,2336	95	0,93
„ 9 „ „ „	0,4689	0,2248	92	0,90
„ 11 „ „ „	0,4613	0,2172	89	0,87
„ 3 Tage über KHO .	0,4467	0,2026	83	0,81

Die berechnete procentische Gewichtszunahme für $(CH_3)_3SBr_3$ beträgt 101,9, woraus man sieht, dass diese Verbindung, wenn sie überhaupt existirt, die Fähigkeit besitzt, einerseits überschüssiges Brom zu absorbiren, andererseits sich in einer bromfreien Atmosphäre fortwährend zu zersetzen.

VII. Einwirkung von Brom auf Trimethylsulfinchlorid.

Diese Reaction ist der vorigen sehr ähnlich, und liefert eine Flüssigkeit, welche dasselbe Verhalten gegen Brom zeigt, wie oben beschrieben. Wir konnten die Bildung einer Verbindung $(CH_3)_3SClBr_2$ nicht nachweisen.

VIII. Einwirkung von Chlor auf Trimethylsulfinbromid.

Trockenes Chlor färbt die Krystalle des Bromids gleich orange, und nach und nach schmelzen sie zu einer gelben zähen Flüssigkeit. Letztere riecht nach Chlor, welches sie an der Luft schnell verliert. In Berührung mit Wasser entwickelt sich langsam Chlorgas. Wir machten folgenden quantitativen Versuch. Ueber 0,2746 Grm. des Bromids

leiteten wir während einer Stunde trockenes Chlorgas. Das Gewicht betrug dann 0,4100 Grm. und nach einer zweiten Stunde 0,4169, welches Gewicht constant blieb. Letzterer Zahl ist eine procentische Zunahme von 51,8, oder 1,146 Molekül Brom auf ein Molekül des Bromids äquivalent. Der Bildung von $(CH_3)_3SBrCl_2$ entspricht eine Zunahme von 45.2 Procent, und wir glauben, dass unser Versuch diese Bildung einigermassen bestätigt. Dass das Trimethylsulfinbromid sehr viel überschüssiges Brom und nur wenig überschüssiges Chlor absorbirt, darf man vielleicht den sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften des Broms und des Chlors zuschreiben.

IX. Einwirkung von Chlor auf Trimethylsulfinchlorid.

Um diese Einwirkung sicher zu beobachten, muss man sowohl das Chlor als das Chlorid vollständig trocknen. Die Krystalle des Chlorids werden zuerst etwas gelblich gefärbt, und dann schmelzen sie zu einer gelben Flüssigkeit, ohne wahrnehmbare Wärmeentwicklung. In wenigen Minuten wird die Masse flüssig, sie fährt aber noch einige Zeit fort, Chlor zu absorbiren, ohne ihr Aussehen zu ändern. Das Produkt zeigt einige Eigenthümlichkeiten, die uns bisher nicht vorgekommen sind. Sobald man das im Apparate befindliche Chlor durch Luft verdrängt, wird die Masse auf einmal fest und lässt sich beim nachherigen Durchleiten von Chlor nicht wieder verflüssigen, selbst wenn sie vorher die entsprechende Menge Chlor nicht absorbirt hatte. In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich augenblicklich, unter heftiger Chlorentwicklung. Durch Alkohol und Aether wird sie auch schnell zersetzt, unter Bildung von Trimethylsulfinchlorid.

Folgende Tabelle zeigt die Resultate einiger Versuche, angestellt um die Grenze der Absorption von Chlor zu bestimmen. Im Versuche Nr. IV blieb das Gewicht nach 45 Minuten constant.

No.	Gewicht des angewandten Chlorids	Gewicht des Produktes	Procent-Zunahme	Moleküle Cl auf ein Molek. Chlorid	Zeit
I.	0,2770	0,3874	39,85	0,631	5 Min.
II.	0,3110	0,5170	66,23	1,049	20 „
III.	0,2377	0,4068	71,14	1,127	80 „
IV.	0,2344	0,4036	72,18	1,144	45 „

Da es nicht undenkbar schien, dass eine Substitution von Chlor eingetreten war, so verbrannten wir das Produkt vom Versuche Nr. I, um seinen Wasserstoffgehalt mit dem des ursprünglichen Chlorids zu vergleichen.

I. 0,2634 Grm. des nicht gechlorten Chlorids gaben 0,3045 Grm. CO_2 und 0,1918 Grm. H_2O.

II. 0,2770 Grm. des gechlorten Chlorids gaben 0,3217 Grm. CO_2 und 0,2020 Grm. H_2O.

Berechnet für $(CH_3)_3SCl$		Gefunden. I.	II.
C	32,00	31,72	31,67
H	8,00	8,14	8'10

Nach den obigen Versuchen nehmen wir an, dass das Trimethylsulfintrichlorid gebildet wird, eine sehr unbeständige Verbidung, welche in einer Chloratmosphäre etwas überschüssiges Chlor in sich auflöst.

X. Einwirkung der Halogene auf schwefelsaures Trimethylsulfin.

Wir haben das Verhalten des Trimethylsulfinsulfats zu den Halogenen nicht weit verfolgt, aber folgende Thatsachen durch Versuche bestätigt. 1) Jod wirkt darauf nicht wie auf die Haloidsalze ein. 2) Brom verbindet sich damit direct zu einem festen Körper, der dem Dibromjodid ähnlich ist, nur ist er weniger beständig. 3) Chlor bildet eine Verbindung, die dem Trichlorid sehr ähnlich ist, namentlich in ihrem Verhalten gegen Wasser, durch dessen Zusatz eine heftige Chlorentwicklung verursacht wird.

XI. Zusammenstellung und theoretische Betrachtungen.

Wir haben gezeigt, dass die Halogensalze von Trimethylsulfin sich direct mit den Halogenen und mit Chlorjod vereinigen. In keinem Falle scheint das Halogen durch ein anderes ausgetrieben zu werden, was man vielleicht von vorn herein hätte erwarten sollen. Die Zusammensetzung der Produkte der Reaction kann durch die Formel $(CH_3)_3SX_3$ ausgedrückt werden (wo X ein Atom Chlor, Brom oder Jod bedeutet), was wir in einigen Fällen bestätigt haben, und in den anderen wohl annehmen dürfen. In der folgenden Tabelle sind die Haupteigenschaften der verschiedenen Substanzen, die im Vorbergenden beschrieben worden sind, verzeichnet.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass diejenigen Verbindungen am beständigsten sind, welche ein Jodatom enthalten. Ist im Moleküle mehr als ein Jodatom vorhanden, so lässt sich die Substanz nicht rein erhalten, in Folge von

Eigenthümlichkeiten, die mit der Anhäufung von Jodatomen verknüpft zu sein scheinen, und welche man bei den organischen Superjodiden häufig bemerkt.

No.	Formel	Aussehen	Verhalten in trockner Luft	Gewinnung aus
I.	$(CH_3)_3SJ_3$	schwarze Substanz		$(CH_3)_3SJ + J_2$
II.	$(CH_3)_3SJ_2Br$	dunkle Krystalle		$(CH_3)_3SBr + J_2$
III.	$(CH_3)_3SJ_2Cl$	„ „		$(CH_3)_3SCl + J_2$ und $(CH_3)_3SJ + JCl$
IV.	$(CH_3)_3SJBr_2$	orange-rothe Krystalle	ganz beständig	$(CH_3)_3SJ + Br_2$
V.	$(CH_3)_3SJBrCl$	orange Krystalle	„ „	$(CH_3)_3SBr + JCl$
VI.	$(CH_3)_3SJCl_2$	gelbe „	beständig	$(CH_3)_3SJ + Cl_2$ u. $(CH_3)_3SCl + JCl$
VII.	$(CH_3)_3SBr_3$	or.-rothe zähe Flüssigk.	Verl. Br langsam	$(CH_3)_3SBr + Br_2$
VIII.	$(CH_3)_3SBr_2Cl$	„ „ „	„ „ „	$(CH_3)_3SCl + Br_2$
IX.	$(CH_3)_3SBrCl_2$	gelbe „ „	Verl. Cl (u. Br?)	$(CH_3)_3SBr + Cl_2$
X.	$(CH_3)_3SCl_3$	gelbe Flgk. (auch fest)	Verliert Cl	$(CH_3)_3SCl + Cl_2$

Was die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so giebt es drei Hypothesen, um ihre Entstehung zu erklären. Man kann sie, erstens, als Molekularverbindungen betrachten, und ihre Constitution durch die Formel $(CH_3)_3SX, X_2$ ausdrücken. Diese Betrachtungsweise stimmt aber nicht mit dem Verhalten der krystallinischen Glieder der Reihe beim Erhitzen, und zwar nicht mit der Thatsache, dass sie eine ziemlich hohe Temperatur erleiden, ohne sich zu zersetzen.

Nach der zweiten Hypothese muss das schon vorhandene Halogenatom dreiwerthig, und nach der dritten muss das Schwefelatom sechswerthig sein, also:

$$(CH_3)_3SX\langle{}^{X}_{X} \quad \text{und} \quad (CH_3)_3S\begin{matrix} / X \\ - X \\ \backslash X \end{matrix}$$

Die erstere dieser beiden Hypothesen wird durch die Eigenschaften der Dichlor- und Dibromjodide scheinbar unterstützt, und namentlich durch die Thatsache, dass sie sich mit zwei Ammoniakmolekülen vereinigen, sowie durch die grosse Unbeständigkeit des Trichlorids, da es kaum zu erwarten wäre, dass die einwerthige Gruppe Cl_3 beständig sein würde. Diese Hypothese kann aber die Entstehung der Chlor- und Bromadditionsprodukte des Sulfats nicht erklären, und die sehr merkliche Aehnlichkeit, welche letztere mit denen der entsprechenden Halogenverbindungen besitzen.

Die dritte Hypothese ist auf alle unsere Verbindungen anwendbar, aber für ihre Richtigkeit haben wir keinen directen Beweis.

Die Analogie zwischen einigen von unseren Körpern

und den sogenannten Superjodiden[1]) und Superbromiden[2]) der Stickstoffbasen ist auffallend. Auch erhielt Tilden[3]) ein Teträthylammoniumdichlorjodid durch Einwirkung von Jodchlorid auf das Chlorid, Weltzien[4]) stellte einige ähnliche Verbindungen auf indirecte Weise dar.

Auf Vorschlag des Herrn Prof. Crum Brown liessen wir Brom auf das Tetramethylammoniumjodid einwirken, und erhielten unter ganz ähnlichen Erscheinungen wie beim Trimethylsulfinjodid ein rothes krystallinisches Additionsprodukt, welches von dem Trimethylsulfindibromjodid kaum zu unterscheiden war. Auch das Tetramethylammoniumsulfat verbindet sich mit Brom und Chlor zu Körpern, die ihrem Aussehen nach nicht zu unterscheiden sind von den entsprechenden Verbindungen des Trimethylsulfinsulfats.

Nimmt man nun eine der vorhergehenden Hypothesen an oder nicht, so glauben wir doch, dass irgend eine Hypothese in gleicher Weise anwendbar sein muss auf solche Verbindungen, wie auf die Superjodide, namentlich auf das Dibromjodid und das Trichlorid von Trimethylsulfin, und auf die durch Einwirkung von Chlor und Brom auf das schwefelsaure Trimethylsulfin resp. auf Tetramethylammoniumsulfat erhaltenen Produkte.

Wir sind mit diesen Untersuchungen noch beschäftigt, und haben die Beobachtung gemacht, dass die Salze verschiedener organischer Basen sich mit Brom direct vereinigen.

Schliesslich sprechen wir Herrn Prof. Crum Brown für seinen bei Ausführung dieser Arbeit sehr freundlich gewährten Rath unseren wärmsten Dank aus.

Edinburgh, Chemisches Universitäts-Laboratorium, November 1884.

Ueber ein Homologes des Chinolins.

Vorläufige Mittheilung von **C. Beyer**.

Nach den Untersuchungen von Pauly[5]), sowie von Engler und Heine[6]), entsteht aus Anilin, Aceton und Phosphor-

---

[1]) Weltzien, Ann. Chem. Pharm. **86**, 292; **91**, 36. — Tilden, Journ. Chem. Soc. **3**, (1865), 99. — Jörgensen, Ber. Berl. chem. Ges. **2**, 460. — Jörgensen, Dies. Journ. [2] **3**, 145, 328.

[2]) Marquardt, Dies. Journ. [2] **1**, 429.

[3]) Tilden, Journ. Chem. Soc. **4**, 145.

[4]) Weltzien, Ann. Chem. Pharm. **99**, 11.

[5]) Ann. Chem. Pharm. **187**, 222.

[6]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 642.

säureanhydrid oder aus salzsaurem Anilin und Aceton eine Base der Zusammensetzung $C_6H_5NC\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$. Aus dieser Base konnte vielleicht nach Analogie der Skraup'schen Chinolinsynthesen durch die oxydirende Wirkung des Nitrobenzols ein methylirtes Indol entstehen: $C_9H_{11}N + O = C_9H_9N + HO_2$. Als zur experimentellen Prüfung dieser Annahme Anilin mit Aceton, Nitrobenzol und Salzsäure im Rohr erhitzt wurden [1]) resultirte nach dem Abblasen des überschüssigen Nitrobenzols und Acetons, eine ebenfalls mit Wasserdampf aus der alkalischen Lösung überzutreibende Base, die sich bei der näheren Untersuchung als ein Chinolinderivat von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}N$ erwies. Analysirt wurde das Platinsalz: fleischfarbene, krystallwasserfreie Nadeln vom Schmelzpunkt 227°. Die Analyse stimmt auf die Zusammensetzung:

$$(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4.$$

Das Pikrat: aus Aceton umkrystallisirt, bildet schöne gelbe glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 170°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_{11}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Das Chromat: $(C_{11}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$ krystallisirt aus Wasser, in dem es leichter löslich ist als die Chromate anderer Chinolinderivate in schönen gelbrothen Nadeln. Die Chromoxydbestimmungen bestätigen die obige Formel.

Die aus dem Pikrat durch Ammoniak abgeschiedene Base ist ein schwach gelb gefärbtes Oel von chinolinartigem aber süsslich angenehmen Geruch. Eine genaue Siedepunktbestimmung steht noch aus. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser leicht löslich.

Die günstigsten Bedingungen zur Darstellung der Base, die übrigens auch in geringer Menge durch Erhitzen von Anilin, überschüssiger Salzsäure und Aceton oder Mesityloxyd entsteht, werde ich noch ausfindig zu machen suchen, auch andere „Condensationsmittel" in Anwendung bringen.

Ueber die Constitution der Base, sowie über dèn Mechanismus der Reaction hoffe ich bald ausführlich berichten zu können. Auch werde ich die letztere auf andere aromatische Amine ausdehnen. Durch diese Notiz möchte ich mir das bezeichnete Gebiet für einige Zeit reserviren.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Januar 1885.

---

[1]) Beim Oeffnen der Röhren entweicht ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas: Chlormethyl?

Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

IV. Ueber die Roseokobaltsalze.

Der Namen Roseokobaltsalze rührt bekanntlich von Fremy her, welcher jedoch unter dieser Bezeichnung Salze zusammenstellte, die, wie spätere Untersuchungen gelehrt haben, verschiedenen Reihen angehören. So ist Fremy's Roseochlorid Chloropurpureochlorid, sein Roseonitrat ist Nitratopurpureonitrat, und nur seine Roseosulfate gehören der Reihe von Salzen an, welche Gibbs und Genth unter dem Namen Roseosalze zusammenfassten, und von denen sie noch das Chlorid, das Nitrat, das Oxalat, das Kobaltid- und Ferridcyanid und das Hydrat beschrieben. Aber auch Gibbs und Genth vermochten nicht zwischen Roseo- und Purpureosalzen scharf zu unterscheiden, weshalb auch mehrere spätere Verfasser die Purpureosalze nur als wasserfreie Roseosalze betrachteten. Letztere Auffassung wurde jedoch unhaltbar, als F. Rose nachwiess, dass die Auflöslichkeit des Purpureo- und des Roseokobaltchlorids in Wasser eine ganz verschiedene ist. Die nähere Ursache der Verschiedenheit der zwei Salzreihen blieb aber noch immer räthselhaft, obwohl die Roseokobaltsalze wiederholt, besonders von Braun, Krok und Gibbs, untersucht wurden, bis es mir gelang einen wesentlichen Unterschied in ihrer Constitution nachzuweisen. Die Purpureosalze zeigten sich dadurch charakterisirt, dass sie zwei Aequivalente elektronegatives Radical eigenthümlich gebunden enthalten. Die Roseosalze zeigen nicht dies Verhalten, enthalten aber zwei Mol. Constitutionswasser, welche sie nicht verlieren können, ohne gleichzeitig in Purpureosalze über zu gehen. Sie sind, wie ich vor kurzem angab, als Luteosalze zu betrachten, welche $2\,OH_2$ statt $2\,NH_3$ haben. Was ich aber dort nur kurz andeuten konnte, soll hier durch eine ausführliche Darlegung des Verhaltens

der Roseokobaltsalze im Einzelnen nachgewiesen werden. Der Zweck gegenwärtiger Untersuchung war eben, jene eigenthümliche Analogie zu constatiren, und ich werde daher die Roseokobaltsalze in derselben Ordnung beschreiben, wie ich kürzlich die Luteochromsalze beschrieb, und wie ich später, wenn auch weit kürzer, die Luteokobalt- und Roseorhodiumsalze beschreiben will.

Roseokobaltnitrat, $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).6\,NO_3$.

Die beste Darstellungsweise ist die, welche Gibbs[1]) schon angegeben hat, nämlich das Nitratopurpureonitrat in (warmem) Ammoniak zu lösen und die Lösung unter Abkühlen durch concentrirte Salpetersäure zu fällen. Zweckmässig werden 10 Grm. Nitratonitrat mit 100 Ccm. Wasser und 25 Ccm. verdünntem Ammoniak auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis alles gelöst ist, und die filtrirte und kalte Lösung durch einen grossen Ueberschuss concentrirter Salpetersäure unter Abkühlung mit Eis gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt mit eiskalter concentrirter Salpetersäure decantirt, auf das Filter mittelst eines Gemisches von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Salpetersäure gebracht, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. So werden unschwer 9 Grm. reines Roseonitrat erhalten. Gibbs und Genth, welche das Salz analysirten, bestimmten nicht den Wassergehalt direct. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl, das so getrocknete aber schon in einer Stunde bei 100° alles Wasser (gef. 5,18; Rechn. 5,17 Proc.) und dann nicht mehr selbst nach 24stündigem Verweilen bei dieser Temperatur. Indem das Salz sein Wasser verliert, wird es zu Nitratopurpureonitrat. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser geworden; die kaltwässrige Lösung wird annähernd vollständig durch ein paar Volume halbverdünnter Salzsäure gefällt. Dieser Niederschlag mit halbverdünnter Salzsäure, dann säurefrei mit Weingeist gewaschen, giebt, an der Luft getrocknet, eine kaltwässrige Lösung, welche mit unter-

[1]) Proc. of the Amer. Acad. 11, 2 (1876).

schwefelsauren Natron sofort und fast vollständig das charakteristische Nitratopurpureodithionat[1]) abscheidet. Derselbe Uebergang zu Nitratonitrat geschieht auch, obschon langsam, beim Aufbewahren des Roseonitrats. Im Verlauf eines Jahres ist derselbe fast vollständig.

Das Roseonitrat löst sich bei 15° in etwa 20 Thle. Wasser. Die Reactionen habe ich schon früher[2]) angegeben, um dieselben mit denen des Nitratonitrats zu vergleichen. Hier füge ich nur noch hinzu, dass der Niederschlag, welchen die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure liefert, nicht, wie dort angenommen, aus Roseosulfat, sondern aus Roseonitratsulfat (s. u.) besteht; dass der Niederschlag mit Kieselflusssäure Salpetersäure hält, und dass eine einigermassen concentrirte Lösung des Roseonitrats mit verdünnter Salpetersäure das unveränderte Salz in glänzenden quadratischen Tafeln oder als ein Gemisch von solchen und Prismen, dass dagegen die ziemlich verdünnte Lösung mit ein paar Volumen concentrirter Salpetersäure das Salz in langen, häufig zu vier oder sechs unter Winkeln von annähernd 60° oder 120° zusammengewachsenen Prismen abscheidet (vgl. Luteochromnitrat).[3])

Roseokobaltnitratsulfat, $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2)\begin{matrix}.2\,NO_3\\.2\,SO_4\end{matrix}.$

1) 2 Grm Roseonitrat wurden auf dem Filter durch wiederholtes Zurückgiessen des Durchgelaufenen in 50 Ccm. kaltem Wasser gelöst. Auf Zusatz von reichlich 2 Mol. verdünnter Schwefelsäure schied sich fast sogleich ein rother krystallinischer Niederschlag ab, von dem Roseosulfat in Farbe und Gestalt (scharf ausgebildete Oktaëder) nicht zu unterscheiden. Die Fällung war annähernd, aber nicht ganz vollständig. Das Salz wurde mit Weingeist von 50° Tr. säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. — 2) 5 Grm. reines gepulvertes Roseosulfat lösen sich bei Erwärmen leicht in 50 Ccm. normaler Salpetersäure und 10 Ccm. Wasser.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 243.
[2]) Das. 283 ff.
[3]) Das. [2] 30, 6.

Beim Erkalten scheidet sich das Nitratsulfat in grösseren, jedoch nur mikroskopischen, diamantglänzenden, hochrothen Oktaëdern aus, nach Decantation der Mutterlauge wie oben zu reinigen.

Das Salz verliert auch bei 24stündigem Verweilen bei 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers und verhält sich auch dann gegen die Reagentien wie ein Roseosalz, keineswegs aber als ein Nitratopurpureosalz.

0,4746 Grm. (nach 1, bei 100° getr.) gaben bei vorsichtigem Erwärmen, zuletzt bis zum schwachen Glühen 0,2808 Grm. $CoSO_4$, die nach Befeuchten mit Schwefelsäure und erneutem schwachen Glühen, 0,2309 Grm. wogen.

0,4629 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Barythydrat u. s. w. eine Lösung von Bariumnitrat, welche 0,1710 Grm. $BaSO_4$ (=17,12 % N_2O_5) lieferte.

0,4969 Grm. (nach 2; bei 100° getr.) lieferten 0,2401 Grm. und nach Behandeln mit Schwefelsäure 0,2415 Grm. $CoSO_4$.

0,4891 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,3623 Grm. $BaSO_4$.

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	118	18,44	18,51	18,46
N_2O_5	108	16,88	17,12	—
$2SO_3$	160	25,00	25,10	25,35

Roseokobaltnitratplatinchlorid,

$$(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2)\begin{matrix}.2\,NO_3\\ .2\,PtCl_6\end{matrix}, 2\,H_2O.$$

1) Man erhitzt 3 Grm. Nitratopurpureonitrat mit 150 Ccm. Wasser und 5 Ccm. verdünnter Salpetersäure schnell zum vollen Sieden und lässt dasselbe einige Minuten andauern.[1] Nach 24stündigem Stehen hat sich dann gewöhnlich ein wenig Nitratonitrat abgeschieden, das abfiltrirt wird, während das übrige als Roseonitrat gelöst bleibt. In die Lösung werden 5 Grm. H_2PtCl_6, $6\,H_2O$ (wenig mehr als 2 Mol.), in 100 Ccm. Wasser gelöst, einfiltrirt, wo sich gleich das gesuchte Salz als reichlicher, deutlich krystallinischer, bräunlich rother Niederschlag absetzt, nach Decantiren der Mutterlauge zuerst ein paar Mal mit kaltem Wasser, dann bis zu

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 23, 232.

farblosem Filtrat und neutraler Reaction mit Weingeist zu waschen und an der Luft zu trocknen. Unter dem Mikroskop sind es häufig zu vier verwachsene Aggregate, welche bisweilen an Chloropurpureokobaltplatinchlorid, besonders aber an die Luteonitratplatinchloride erinnern. Ausbeute 5,1 Grm., somit, in Betracht des als Nitratonitrat abfiltrirten Kobaltsalzes, fast die berechnete (5,9 Grm.). — 2) 2,5 Grm. reines Roseonitrat werden in 150 Ccm. kalten Wassers gelöst und wie oben gefällt. Die Krystalle sind etwas kleiner, sonst ganz von demselben Aussehen.[1]) Auf die letztere Weise hat Braun[2]) das Salz dargestellt, aber die Salpetersäure darin übersehen und daher, nach einer sehr unvollständigen Analyse, demselben die an und für sich unwahrscheinliche Zusammensetzung 3 $(Co_2, 10\,NH_3, Cl_6)$, $4\,PtCl_4$, $4\,H_2O$ zugeschrieben. Die Mittheilung Krok's von einem ähnlichen Salze habe ich schon bei dem isomeren, aber wasserfreien Nitratopurpureokobaltplatinchlorid erwähnt.[3])

Dass das Salz Salpetersäure enthält, lässt sich leicht nachweisen nach Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung scheidet dann beim Erkalten Roseosulfatplatinchlorid (s. u.), und die davon abfiltrirte Flüssigkeit, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, entfärbt erhebliche Mengen Indigosolution und giebt starke Reaction mit Eisenvitriol.

Neben Vitriolöl verliert das Salz nur Spuren. Nach etwa zweistündigem Verweilen bei 100° verliert es 2 Mol. Wasser, dann erst in 48 Stunden bei 100° die übrigen 2 Mol. und jetzt nichts mehr in noch 48 Stunden bei 100° oder 24 Stunden bei 110°. Das so getrocknete Salz ist in Nitratopurpureokobaltplatinchlorid übergangen; denn beim Schütteln mit kalter halbverdünnter Salzsäure, so lange dieselbe gelb gefärbt wird, geht jetzt alles Platin in die Lösung, während Nitratopurpureokobaltchlorid zurückbleibt, welches mit Wein-

---

[1]) Werden zu der Lösung vor der Fällung 5 Ccm. verdünnter Salpetersäure gesetzt (vergl. 1), ist gar kein Unterschied von dem nach (1) dargestellten wahrzunehmen.

[2]) Unters. über Ammon. Cobalt-Verbind. Göttingen 1862, 14.

[3]) Dies. Journ. [2] 23, 243.

geist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, eine kaltwässrige Lösung liefert, welche vollständig durch unterschwefelsaures Natron gefällt wird in der für das Nitratodithionat charakteristischen Gestalt. Hiermit ist zugleich dargethan, dass das Salz 2 NO_3 enthält.

0,6029 Grm. (nach 1; neben Vitriolöl getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0166 Grm.; in noch 2 Stunden kaum Merkbares, in 48 Stunden noch 0,0174 Grm.; in noch 48 Stunden nichts.

0,5204 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,2188 Grm. Co_6O_7 + Pt, welche in 0,2798 Grm. $CoSO_4$ + Pt verwandelt wurden, worin 0,1569 Grm. Pt gefunden wurden, und ein Filtrat, das 48,4 Ccm. $^1/_{10}$ normales Silbernitrat verbrauchte.

0,6347 Grm. (nach 2; neben Vitriolöl getr.) verloren in 4 Stunden bei 100° 0,0176 Grm., in 48 Stunden noch 0,0173 Grm.; in noch 48 Stunden nichts.

0,5885 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,2482 Grm. Co_6O_7 + Pt, 0,3183 Grm. $CoSO_4$ + Pt, 0,1776 Grm. Pt und verbrauchten 54,5 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

0,5191 Grm. (nach 2, aber aus salpetersaurer Lösung; neben Vitriolöl getr.) verloren in 48 Stunden bei 100° 0,0287 Grm., in noch 24 Stunden bei 110° nichts.

Rechnung.			Gefunden.			Braun fand	
2 Co	118	9,08	9,00	9,10		38,5 (2 Co + 2 Pt)	39,11 (2 Co + 2 Pt)
2 Pt	390	30,00	30,15	30,18			
12 Cl	426	32,77	33,03	32,87		—	—
2 H_2O	36	2,77	2,75	2,76	5,33 (beide H_2O)	2,68	2,68
2 H_2O	36	2,77	2,89	2,73		—	—
2 $CoSO_4$ + 2 Pt	100	53,85	53,77	54,08		—	—

Roseokobaltchlorid, (Co_2, 10 NH_3, 2 OH_2). Cl_6.

Wird am leichtesten ganz analog mit dem Nitrat erhalten, nur mit Anwendung von concentrirter Salzsäure statt Salpetersäure. Auch in diesem Salz haben Gibbs und Genth den Wassergehalt nicht direkt bestimmt, wohl aber F. Rose, dessen Angabe ich ganz bestätigen kann. Indem das Wasser fortgeht, wird das Salz zu Chloropurpureochlorid; so auch schon bei längerem Aufbewahren, und zwar verläuft dieser Uebergang weit schneller als die entsprechende des Nitrats.

Die Reactionen sind theilweise diejenigen des Nitrats, so gegen Salpetersäure, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff-

säure, Schwefelammonium, Ferro-, Ferrid-, Kobaltid- und Chromidcyankalium, Ammoniumoxalat, Natriumpyrophosphat, Natriumquecksilberchlorid, ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Wasserstoffplatinchlorid. Gegen viele andere Reagentien aber verhält sich das Chlorid eigenthümlich. So sind verdünnte Schwefelsäure so wie Kieselflusssäure ohne fällende Wirkung, Wasserstoffgoldchlorid liefert einen Niederschlag von 6seitigen Tafeln; gegen Wasserstoffplatinchlorid, Natriumplatinchlorid, Natriumplatinbromid und gegen Quecksilberchlorid verhält das Chlorid sich ganz anders als das Nitrat (vgl. dies. Journ. [2] 23, 234 und unten).

Roseokobaltplatinchlorid.

a. $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).3\,PtCl_6, 6\,H_2O$. — Schon in ihrer ersten Abhandlung[1]) über Kobaltammoniaksalze bemerken Gibbs und Genth, dass sie das Roseokobaltplatinchlorid noch nicht vollständig untersucht haben, dass es aber wahrscheinlich obige Zusammensetzung hat. Später theilt Gibbs[2]) mit, dass es ihm später nicht gelang, dieses Salz darzustellen, führt aber zugleich die Analysen desselben an, welche ihn und Genth bewogen, obige Formel aufzustellen. Braun[3]) glaubt letztere verwerfen zu können, weil er aus Wasserstoffplatinchlorid und Roseonitrat ein anderes Salz erhielt. Wie es sich aber hiermit verhält, habe ich schon oben beleuchtet. Das Salz von Gibbs und Genth existirt wirklich und ist leicht darzustellen, wenn man in neutralen Lösungen operirt.

Zur Darstellung löste ich 3,7 Grm. reines Roseochlorid in 50 Ccm. kaltem Wasser und filtrirte die Lösung zu 12 Grm. neutralen Natriumplatinchlorids (volle 3 Mol.), in 100 Ccm. kaltem Wasser gelöst. Hierbei scheidet sich sogleich, ganz wie bei Luteochrom-[4]) und Luteokobaltchlorid, ein glänzender krystallinischer Niederschlag von dünnen Blättern ab, welche

[1]) Researches on the ammonia-cobalt bases S. 11 (1856).
[2]) Proceed. of the Amer. Acad. 11, 17, 1876.
[3]) Unters. S. 14.
[4]) Dies. Journ. [2] 30, 14.

unter dem Mikroskop als quadratische und achtseitige sehr dünne Tafeln erscheinen; dieses Salz lässt sich aber eben so wenig wie die entsprechenden Luteosalze rein darstellen, weil es sich, bevor noch alles Roseosalz zufiltrirt worden ist, zu verändern anfängt. Im Verlauf einer Stunde war die Veränderung sicher vollständig und die dünnen Blätter in einen glänzenden rothbraunen, weit weniger voluminösen Niederschlag von kurzen, sechsseitigen, gewöhnlich gerade abgeschnittenen Prismen verwandelt. Nach 24stündigem Stehen wurde abfiltrirt, das Salz mit kaltem Wasser, worin es jedoch nicht unlöslich ist, gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute ist nur etwa 6 Grm., weil viel Salz in der Mutterlauge gelöst bleibt. Ich erinnere hier daran, dass ich schon früher gefunden hatte[1]), dass Roseokobaltchlorid durch eine Platinchloridlösung von gewöhnlicher Stärke nicht gefällt wird, dass man aber, bei vorsichtigem Zusatz von Weingeist, auf der Grenze der wässrigen und weingeistigen Schicht einen seideglänzenden, fast weissen Niederschlag von äusserst dünnen achtseitigen Tafeln, beim Vermischen mit Weingeist dagegen einen chamoisfarbenen, undeutlich krystallinischen Niederschlag erhält, welch' letzterer unter der Flüssigkeit sich allmählich in ziemlich grosse, gerade abgeschnittene, sechsseitige Prismen verwandelt. Das quadratische Salz ist offenbar mit den oben erwähnten dünnen Blättern identisch und mit dem unten beschriebenen Platinbromiddoppelsalz mit 3 $PtBr_4$ analog, das hexagonale mit dem hier beschriebenen identisch.

Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl nur schwache Spuren. Bei 100° verliert es leicht 5 H_2O, dann nichts mehr, auch bei 48stündigem Erwärmen. Es behält somit bei 100° 3 H_2O ganz wie die analogen Luteosalze.

Das Salz löst sich unschwer in Wasser beim Erwärmen. Die Lösung liefert mit Magnesiumsulfat sogleich das Roseokobaltplatinchloridsulfat in 6seitigen Tafeln (s. u.). Schichtet man Weingeist über die abgekühlte wässrige Lösung des Salzes, so scheidet sich auch hier der weisse seideglänzende

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 120.

Niederschlag von dünnen achtseitigen Blättchen ab. Beide Reactionen kennzeichnen das Salz als unzweifelhaftes Roseosalz.

0,5927 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren bei 100° 0,0326 Grm. und lieferten nach Schmelzen mit Soda ein Rückstand von 0,2657 Grm. Co_6O_7 + Pt, woraus 0,2109 Grm. Pt und 0,1108 Grm. $CoSO_4$ erhalten wurden, und ein Filtrat, das 64,6 Ccm. $^1/_{10}$ Silbernitrat verbrauchte.

0,6028 Grm. (desgl.) ergaben 0,2696 Grm. Co_6O_7 + Pt, 0,2188 Grm Pt und 0,1125 Grm. $CoSO_4$.

Rechnung.			Gefunden.		Gibbs u. Genth fanden
2Co	118	7,12	7,09	7,12	7,07
3Pt	585	35,33	35,47	35,58	35,45
18Cl	639	38,59	38,73	—	38,50
$5H_2O$	90	5,44	5,50	—	—

b. $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2)\,Cl_2 . 2\,PtCl_6, H_2O$.

Sieht man von dem Wasser ab, so sind früher zwei Salze von dieser Zusammensetzung von Gibbs[1]) beschrieben. Das erste, welchem er die Formel $(Co_2, 10NH_3)Cl_2 . PtCl_6, 5H_2O$ giebt, ist indessen aus einem Roseonitrat dargestellt, nämlich aus dem, das aus dem leichtlöslichen Roseosulfat durch Bariumnitrat erhalten wird. Weil aber diese Art Roseosalze, welche ich bisher nicht Gelegenheit hatte, zu untersuchen, jedenfalls in Zusammensetzung mit den gewöhnlichen übereinzustimmen scheinen, so kommt es mir im hohen Grade wahrscheinlich vor, dass dieses Platindoppelsalz in der That ein Nitratplatinchlorid darstelle von derselben Zusammensetzung wie das gewöhnliche (Seite 52). Hiermit stimmen nämlich die Bestimmungen von Gibbs ganz gut (gef. 31,12 Proc. Pt; 9,39 Co; 5,41 H_2O; Rechn. 30,00; 9,08; 5,54), und darauf deutet auch stark, dass, wie Gibbs mittheilt, das Salz über 140° unter einer schwachen Explosion zersetzt wird. Das andere Roseoplatinchlorid, welchem Gibbs nach einer Platin- und Chlorbestimmung die Formel $(Co_2, 10\,NH_3)\,Cl_2 . 2\,PtCl_6, 12\,H_2O$ giebt, stellte er dar beim Fällen der Roseochloridlösung mit Wasserstoffplatinchlorid. Schon in ihrer ersten Abhandlung[2]) geben Gibbs und Genth

---

[1]) Proceed. of the Amer. Acad. 11, 17, 18.

[2]) Researches S. 11.

an, dass Roseokobaltchlorid mit Platinchlorid einen blassorangerothen Niederschlag liefert. Wie ich aber früher[1]) hervorhob, dass dies nicht der Fall ist bei Anwendung von Lösungen von gewöhnlicher Stärke, so wiederhole ich es hier, dass selbst eine fast gesättigte Lösung von Roseochlorid (1:5) nicht durch eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid von gewöhnlicher Stärke (1:20) gefällt wird; erst nach längerem Stehen erscheinen einige spärliche Krystalle. Wendet man dagegen das Wasserstoffplatinchlorid in sehr concentrirter Lösung an (1 Thl. krystall. Salz in 3 bis 5 Thln. Wasser), so wird ein reichlicher Niederschlag von einem völlig homogenen Salze erhalten. In diesem habe ich aber nur 3 Mol. Wasser gefunden[2]) bei Analyse verschiedener Präparate.

1) 2 Grm. reines Roseochlorid, in 20 Ccm. kaltem Wasser gelöst, wurden mit 4,5 Grm. H_2PtCl_6, $6H_2O$ (2 bis 3 Mol.), in 20 Ccm. Wasser gelöst, versetzt, wo sich sogleich ein schön rothbrauner, krystallinischer Niederschlag abschied, welcher zuerst ein Mal mit einem Gemisch von 3 Vol. Weingeist von 95° Tr. und 1 Vol. 3,5 procentiger Salzsäure (die Mutterlauge gab nämlich mit dem Weingeist allein Niederschlag), dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. — 2) 2 Grm. Roseochlorid, in 20 Ccm. kaltem Wasser + 10 Ccm. 3,5 procentiger Salzsäure gelöst, wurden mit 5 Grm. krystallisirten Platinchlorids, in 15 Ccm. Wasser gelöst, versetzt. Der Niederschlag wurde wie oben behandelt. Beim Zusatz der Waschflüssigkeit zu der Mutterlauge schied sich noch ein Antheil krystallisirtes Salz ab, unter (3) analysirt.

Unter dem Mikroskop erscheint das Salz als wohlausgebildete, ziemlich kurze Prismen, häufig gerade, häufig schief unter einem Winkel von 118° abgeschnitten, häufig durch ein Doma von 123° beendigt.

Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz nur schwache

---

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 220, 20, 120.

[2]) In dies. Journ. [2] 25, 422 steht durch einen Schreib- oder Druckfehler $4H_2O$.

Spuren; bei 100° verliert es leicht alles Wasser und wird zu chokoladebraunem Chloropurpureokobaltplatinchlorid. Denn während das nicht getrocknete sich in verdünnter Salzsäure leicht auflöst und mit concentrirter Salzsäure Roseokobaltchlorid abscheidet (nach Waschen mit Weingeist und Lufttrocknen in Wasser leicht löslich und die bekannten Reactionen zeigend), giebt das bei 100° getrocknete an halbverdünnte Salzsäure beim Schütteln alles Platinchlorid ab, während Chloropurpureochlorid als in der Säure unlöslich zurückbleibt, durch alle Reactionen erkennbar.

Wird das Salz mit nicht zu viel Wasser übergossen, so geht Roseochlorid in die Lösung, und das Salz verändert sich bald, ganz wie die analogen Luteosalze[1]) in Salz a. Bei dieser Zersetzung, die sich im Verlauf von 1—2 Stunden vollendet, scheint das quadratische Salz (S. 56) ein Uebergangsglied zu bilden.

1) 0,5178 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren bei 100° 0,0228 Grm. 0,4963 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit Soda ein Filtrat, das 56,5 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$ verbrauchte, und einen Rückstand von 0,2211 Co_6O_7 + Pt, aus welchem 0,1578 Grm. Pt und 0,1245 Grm. $CoSO_4$ erhalten wurden.

2) 0,5117 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0226 und ergaben wie oben ein Filtrat, welches 58,5 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$ verbrauchte, und einen Rückstand von 0,2266 Grm. Co_6O_7 + Pt, woraus 0,1628 Grm. Pt und 0,1268 Grm. $CoSO_4$ erhalten wurden.

3) 0,5161 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0230 Grm., ergaben wie oben 0,2288 Grm. Co_6O_7 + Pt, 0,1642 Grm. Pt, 0,1267 Grm. $CoSO_4$ und verbrauchten 58,75 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

Rechnung.			Gefunden.		
			1.	2.	3.
2Co	118	9,60	9,55	9,43	9,40
2Pt	390	31,73	31,79	31,80	31,81
14Cl	497	40,44	40,41	40,58	40,41
$3H_2O$	54	4,39	4,31	4,42	4,42

c. $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)Cl_4 . PtCl_6, 2H_2O$.

Wird aus saurer Lösung auf Zusatz von etwas Weingeist erhalten. Zweckmässig kann man 1 Grm. Roseochlorid

1) S. z. B. dies. Journ. [2] 30, 16 oben.

in 50 Ccm. kaltem Wasser lösen, zuerst mit 50 Ccm. halbverdünnter Salzsäure, dann mit 1 Grm. krystallisirten Wasserstoffplatinchlorids, in 10 Ccm. Wasser gelöst, versetzen und filtriren, falls dabei ein Niederschlag entsteht, was der Fall sein wird, wenn das Roseochlorid ein wenig Chloropurpureochlorid enthält. Zum Filtrat werden jetzt unter Umrühren 50 Ccm. Weingeist von 95° Tr. in Antheilen gesetzt, wo sich ein ziegelrothes glänzendes Krystallpulver absetzt. Nach Decantiren der obenstehenden Flüssigkeit wird das Salz zuerst mit einem Gemisch von gleichen Volumen Wasser, halbverdünnter Salzsäure und Weingeist von 95° Tr., dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute ist gering, weil man in so saurer Lösung operiren muss. Das Salz bildet mikroskopische, scharf ausgebildete, sehr kurze, schief abgeschnittene Säulen oder rhombische Tafeln. Die Formen erinnern sehr an die der analogen Luteosalze[1]), sind aber gewöhnlich besser ausgebildet. Von reinem Wasser wird das Salz wie das vorhergehende zersetzt.

Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl, aber bei 100° ziemlich schnell 3 H_2O und wird dunkelbraun. Dann verliert es zwar stetig, aber sehr langsam an Gewicht, und bei fortgesetzter Erwärmung, welche dann 10 bis 15 Tage andauern muss, geht auch das letzte Mol. Wasser fort, und das Gewicht wird constant. Schüttelt man jetzt das Salz mit halbverdünnter Salzsäure, so bleibt Chloropurpureochlorid zurück, während Wasserstoffplatinchlorid in die Lösung geht.

0,5134 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 14 Stunden bei 100° 0,0315 Grm., dann sehr langsam mehr (etwa 0,2 % in je 24 Stunden), ergaben 0,1983 Grm. Co_6O_7 + Pt, 0,1108 Grm. Pt, 0,1756 Grm. $CoSO_4$, und verbrauchten 56,5 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

0,5217 Grm. (2. Darst.; neben Vitriolöl getr.) verloren in 12 Stunden bei 100° 0,0319 Grm., ergaben 0,203 Grm. Co_6O_7 + Pt, 0,1125 Grm. Pt, 0,1768 Grm. $CoSO_4$ und verbrauchten 57,6 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

0,4308 Grm. (3. Darst.) verloren in 12 Stunden bei 100° 0,0268 Grm., dann in 12 Tagen noch 0,0073 Grm., dann nichts mehr in 48 Stunden bei 100°.

---

[1]) S. z. B. dies. Journ. [2] **30**, 17.

Rechnung.			Gefunden.		
2Co	118	12,97	13,02	12,90	—
Pt	195	21,43	21,60	21,56	—
10Cl	355	39,01	39,07	39,19	—
$3H_2O$	54	5,93	6,12	6,11	6,22
$4H_2O$	72	7,91	—	—	7,92

Roseokobaltquecksilberchlorid.

a. $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)Cl_4 . 2HgCl_2$.

Wird wie die entsprechenden Luteosalze[1]) aus sauren Lösungen erhalten. Löst man 2 Grm. Roseochlorid in 30 Ccm. Wasser, versetzt die Lösung mit 30 Ccm. halbverdünnter Salzsäure und dann mit 32 Ccm. $^1/_4$ normales H_2HgCl_4 (2 Mol.), so erhält man sofort und besonders beim kurzen Stehenlassen einen glänzenden, hochrothen Niederschlag, aus mikroskopischen, kurzen Prismen, Oktaëdern, rhombischen Tafeln und ähnlichen kurzen Formen bestehend. Nach Abgiessen der Mutterlauge wird das Salz sogleich mit Weingeist bis zu neutraler Reaction decantirt und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 1,5 Grm.

Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl nur Spuren. Das so getrocknete verliert auch nur Spuren in 2 Stunden bei 100°, nach mehrtägigem Verweilen bei dieser Temperatur wird es aber violett wie Chloropurpureochlorid und verliert gleichzeitig 3 bis 4 Proc. an Gewicht. In 4 Tagen war der Gewichtsverlust so 3,61 Proc., in weiteren 4 Tagen nur 0,35 Proc. Der letztere Verlust rührt vom Quecksilberchlorid her. Nimmt man an, dass eben soviel Quecksilberchlorid in den ersten 4 Tagen fortgegangen ist, so wird der Wasserverlust 3,26 Proc. Beim Erhitzen über der Lampe schmilzt das Salz zu brauner Flüssigkeit, so dass beim Rösten viel Vorsicht nöthig ist.

Wird das Salz mit salzsaurem Wasser erwärmt, so löst es sich auf, aber beim Erkalten krystallisirt jetzt, analog dem Verhalten der entsprechenden Luteosalze[2]), Salz b in

[1]) S. z. B. dies. Journ. [2] 30, 17.
[2]) Das. S. 18.

zolllangen rosenrothen Nadeln, während Roseochlorid gelöst bleibt.

0,5169 Grm. (1. Darst.) lieferten 0,148 Grm. $CoSO_4$.

0,5028 Grm. (desgl.) ergaben nach Lösen in Cyankalium u. s. w. 0,2146 Grm. HgS.

0,4913 Grm. (2. Darst.) lieferten 0,2105 Grm. HgS.

0,4281 Grm. (desgl.) gaben 0,1199 Grm. $CoSO_4$.

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	118	10,94	10,89	10,90
2 Hg	400	37,07	36,79	36,94
$2H_2O$	36	3,34	3,26	—

b. $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).6HgCl_3, 2H_2O$.

Das Salz ist ursprünglich von Carstanjen[1]) dargestellt, später von Gibbs[2]) untersucht. Ich habe den Wassergehalt direct bestimmt[3]), und gezeigt, dass es Roseochlorid enthält, sowie dass es beim Verlust des Wassers in Chloropurpureosalz übergeht[4]). Das Salz kann, wie oben gezeigt, durch Umkrystallisation von a gebildet werden.

Roseokobaltbromid, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).Br_6$.

Wird leicht ganz wie das Nitrat erhalten, nur mit Anwendung von concentrirter Bromwasserstoffsäure statt Salpetersäure. Es wird auch aus der wässrigen Nitratlösung durch Bromwasserstoffsäure gefällt. Wird dabei eine concentrirte Nitratlösung und verdünnte Bromwasserstoffsäure angewandt, so erscheint das Bromid als hochrother Niederschlag mikroskopischer Oktaëder. Aus verdünnter Nitratlösung scheidet dagegen verdünnte Bromwasserstoffsäure langsam das Bromid als diamantglänzende rhombische Tafeln ab von 58° und 122°, nicht selten mehr oder weniger abgeschnitten zu sechsseitigen Tafeln von etwa 122° und 116°.[5]) Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz nur Spuren;

---

[1]) De connub. ammon.-cobalticis, Berlin 1861, 10.

[2]) Proceed. Amer. Acad. **11**, 20.

[3]) Dies. Journ. [2] **23**, 261.

[4]) Das. [2] **18**, 225.

[5]) Vgl. Luteochrombromid das. [2] **30**, 19.

bei 100° verliert es leicht alles Wasser und geht dabei in blauviolettes Bromopurpureobromid[1]) über, leicht als solches durch alle Reactionen zu identificiren. Dieselbe Umbildung findet bei längerem Aufbewahren statt, jedoch langsamer als bei dem Chlorid.

0,4518 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0207 Grm., dann nichts mehr in 24 Stunden bei 100°, und lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,6850 Grm. AgBr.

Rechnung.			Gefunden.
6Br	480	59,70	59,81
$2H_2O$	36	4,48	4,51

Dieselben Reactionen, welche dem Nitrat und dem Chlorid gemeinsam sind, gelten auch für das Bromid, nur liefern selbstverständlich Natriumquecksilberchlorid sowie ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Wasserstoffplatinchlorid bromhaltige Doppelsalze. Gegen andere Reagentien verhält sich das Bromid eigenthümlich; so gegen Natriumplatinbromid (s. u.); gegen Wasserstoffgoldbromid, welches beim Stehen einen prächtig metallglänzenden braunen Niederschlag erzeugt, hauptsächlich aus sechsseitigen, nicht dichroïtischen Tafeln bestehend; gegen Wasserstoffgoldchlorid, mit Magnesiumsulfat vermischt, welches sofort einen dunkelbraunen, metallglänzenden Niederschlag hervorbringt, von rectangulären, stark dichroïtischen Tafeln (‖ dunkelblauviolett bis undurchsichtig, + hellolivengelb bis fast farblos) bestehend; gegen verdünnte Schwefelsäure, welche fast sogleich hochrothes, krystallinisches Bromidsulfat (s. u.) abscheidet.

Roseokobaltbromidsulfat, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\begin{matrix}.Br_2\\.2SO_4\end{matrix}$.

Wird leicht erhalten beim Lösen von 2 Grm. Roseobromid in 50 Ccm. kaltem Wasser und Zusatz von 10 Ccm. normaler Schwefelsäure (wenig mehr als 2 Mol.). Dabei scheidet sich sehr bald und besonders beim Stehenlassen ein grobes Krystallpulver ab von der gewöhnlichen Farbe der

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 49.

Roseokobaltsalze und aus Quadratoktaëdern bestehend. Die Fällung ist jedoch keine vollständige. Nach Absaugen der Mutterlauge wird mit halbverdünntem Weingeist säurefrei gewaschen. Auch mit Ammoniumsulfat wird das Salz erhalten.

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl, das so getrocknete nichts in 24 Stunden bei 100° und zeigt auch jetzt die Farbe und Reactionen der Roseosalze. Weil das Bromid alles, das Sulfat $4^1/_2$ Mol. Wasser bei 100° verliert, kann das Salz kein Gemenge vom Bromid und Sulfat sein. Damit würde auch der Wassergehalt nicht übereinstimmen.

0,4427 Grm. lieferten beim vorsichtigen Rösten 0,2036 Grm. $CoSO_4$, die, mit Vitriolöl befeuchtet und von neuem schwach geglüht, 0,2040 Grm. wogen.

0,8692 Grm. verbrauchten nach Kochen mit Natron u. s. w. 10,85 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Co	118	17,46	17,58
2 Br	160	23,67	23,51
2 SO_3	160	23,67	23,76

Das Salz ist früher von Krok[1]) durch Einwirkung von Brom auf das entsprechende Jodidsulfat dargestellt und mit demselben Resultat analysirt.

Roseokobaltplatinbromid.

a. $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).Br_2.2\,PtBr_6, 2\,H_2O$.

Dieses Salz erinnert im Habitus gar nicht an das Platinchloriddoppelsalz mit $2\,PtCl_4$ (Seite 57), welches auch nur 3 Mol. Wasser hält, dagegen sehr an das von Christensen[2]) untersuchte, analog zusammengesetzte Roseochromplatinbromid. Beide gehören offenbar einer eigenen Reihe an, welche sich auch bei Luteokobalt wiederfindet. Zur Darstellung wird 1 Grm. reines Roseokobaltbromid in 25 Ccm. kaltem Wasser gelöst und mit 3 Grm. $Na_2PtBr_6, 6\,H_2O$, in 50 Ccm.

---

[1]) Lunds Univers. Årsskrift 7, 1870.

[2]) Dies. Journ. [2] 23, 42.

Wasser gelöst, versetzt. Nach kurzem Stehen, und theilweise schon beim Einfiltriren des Platinsalzes, scheidet sich ein prächtiger Niederschlag ab von bis halbcentimeterlangen, dunkelrothen Prismen. Nach Abgiessen der Mutterlauge wird das Salz ein paar Mal mit halbverdünntem Weingeist decantirt, dann mit starkem Weingeist gewaschen, in welchem es unlöslich ist, während es sich etwas sowohl in Wasser als in halbverdünntem Weingeist auflöst. Das Salz gleicht in Masse auffallend krystallisirter Chromsäure. Unter dem Mikroskop erscheint es in sechsseitigen Prismen, durch pyramidenähnliche Formen zugespitzt; aber die Krystalle sind gewöhnlich nicht gut ausgebildet, häufig gegen das eine Ende verjüngt, häufig zusammengedrückt, vielerlei verwachsen, gezahnt u. s. w. Vom Roseokobaltplatinchlorid

$$(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2)\,Cl_4 . 2\,PtCl_6, H_2O$$

unterscheidet es sich besonders auch dadurch, dass es beim Stehen mit kaltem Wasser nicht in Roseobromid und ein Platindoppelsalz mit 3 $PtBr_4$ zersetzt, sondern einfach gelöst wird.

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl, aber bei 100° alles Wasser (4 Mol.); dabei geht es unter dunklerer Färbung in Brompurpureokobaltplatinbromid[1]) über; denn wird es jetzt mit verdünnter Bromwasserstoffsäure behandelt, so geht H_2PtBr_6 in die Lösung, während alles Kobalt als blauviolettes Brompurpureokobaltbromid zurückbleibt.

0,506 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren bei 100° 0,0197 Grm., lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,1483 Grm. Co_4O_7 + Pt, woraus erhalten wurden: 0,1057 Grm. Pt und 0,0845 Grm. $CoSO_4$, und verbrauchten 38,0 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

0,5042 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0198 Grm.

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	118	6,31	6,36	—
2 Pt	390	20,86	20,89	—
14 Br	1120	59,89	60,08	—
4 H_2O	72	3,85	3,89	3,92

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 60.

b. $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).3\,PtBr_6, 4\,H_2O$.

Sonderbar genug lässt sich diese, einem analogen Luteochromsalz[1]) vollständig entsprechende Verbindung kaum aus Roseokobaltbromid darstellen (vgl. a); bei Anwendung von Roseokobaltchlorid gelingt aber die Darstellung leicht. Wird die Lösung von 0,8 Grm. reinen Roseochlorids in 20 Ccm. Wasser in eine solche von 4 Grm. $Na_2PtBr_6, 6\,H_2O$ (volle 3 Mol.) in 50 Ccm. Wasser einfiltrirt, so bildet sich sofort ein prachtvoll kupferglänzender, zinnoberrother Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop ausschliesslich aus quadratischen oder achtseitigen Tafeln bestehend zeigt; in durchfallendem Lichte sind sie orangegelb, und in Masse sind sie kaum von dem entsprechenden Luteochromsalz zu unterscheiden. Man filtrirt sogleich und wäscht zuerst mit halbverdünntem, dann unter Saugen mit starkem Weingeist. Die Ausbeute ist nur 1,2 Grm. Wie die Analyse zeigt, ist das Salz chlorfrei.

Neben Vitriolöl verliert das Salz nur etwa 1 Proc. hygroskopischen Wassers ohne dabei im mindesten sein Aussehen zu verändern. Das so getrocknete Salz verliert bei 100° 4 Mol. Wasser.

0,5145 Grm. (bei 100° getr., wo das Salz 2,88 % an Gewicht verloren hatte) ergaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,1640 Grm. Co_6O_7 + Pt, worin 0,1284 Grm. Pt und 0,0701 Grm. $CoSO_4$ gefunden wurden, und 0,7417 Grm. AgBr (= 61,33 % Br), welche in 0,5660 Grm. AgCl (= 61,34 % Br) verwandelt wurden.

	Bei 100°	Rechnung.		Gefunden.
	2 Co	118	5,02	5,19
	3 Pt	585	24,91	24,96
	18 Br	1440	61,30	61,34
Verlust bei 100°	$4\,H_2O$	72	2,97	2,88

Roseokobaltjodid, $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).J_6$.

Wird leicht als orangerother, krystallinischer Niederschlag erhalten beim Fällen des Roseohydrats[2]) oder des

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 21.
[2]) Das. [2] 18, 220.

Roseocarbonats[1]) mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Auswaschen mit Weingeist. Zweckmässig neutralisirt man die alkalischen Lösungen oder übersättigt sie schwach mit Jodwasserstoffsäure bei solcher Verdünnung, dass das Jodid nicht gefällt wird, filtrirt von Spuren von Jodsilber und versetzt nun das Filtrat mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Da das Salz keine Neigung zeigt, in Purpureosalz überzugehen[2]), so lässt man bis zur völligen Abscheidung stehen und erhält so das Salz als schweren, prächtig diamantglänzenden, dunkelrothen Niederschlag von kleinen Oktaëdern und unregelmässig sechsseitigen Tafeln (mit dem Bromid isomorph). Nach Decantation der Mutterlauge wird es mit Weingeist gewaschen. Es lässt sich übrigens auch ganz analog mit dem Bromide darstellen, nur mit Anwendung concentrirter Jodwasserstoffsäure. — Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl. Bei 100° wird es nach einigen Minuten schwarz und giebt Joddämpfe ab, noch bevor das Wasser weggeht. Bei längerem Verweilen bei 100° wird es zuerst blaugrün, dann gewöhnlich gelb (etwa wie Quecksilberjodür) unter Verlust von über 50 Proc. an Gewicht. Auch bei längerem Aufbewahren zersetzt es sich allmählich.

0,6325 Grm. (neben Vitriolöl getr.) ergaben nach Trocknen bei 100° u. s. w. 0,1788 Grm. $CoSO_4$.

0,3416 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,444 Grm. AgJ.

	Rechnung.		Gefunden.
2Co	118	10,87	10,92
6J	762	70,17	70,03

Das Salz löst sich in Wasser mit der gewöhnlichen Farbe der Roseokobaltsalze, jedoch erheblich schwieriger als das Bromid. Die wässrige Lösung verhält sich gegen viele Reagentien wie das Nitrat. So gegen Bromwasserstoffsäure, Jodkalium, Ferridcyankalium und die analogen, unterschwefelsaures Natron, pyrophosphorsaures Natron, oxalsaures Ammon, chromsaures und dichromsaures Kali. Aber verdünnte

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 236.
[2]) Das. [2] 25, 94.

Schwefelsäure fällt Jodidsulfat $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\overset{J_2}{2SO_4}$.[1]) Kieselflusssäure giebt einen reichlichen, sehr fein zertheilten rothgelben Niederschlag, so dass die Flüssigkeit milchig erscheint; nach einiger Zeit setzt sich derselbe jedoch ab, als auch unter dem Mikroskop sehr kleine Oktaëder und sechsseitige Tafeln, die Jod enthalten, wie auch der aus dem Nitrat erhaltene Niederschlag Salpetersäure enthält. Wasserstoffplatinchlorid giebt eine braune Lösung, die sich bald unter Abscheidung von schwarzem Platinjodid zersetzt. Auch mit Wasserstoffgoldchlorid im Ueberschuss tritt bald Zersetzung ein; versetzt man dagegen überschüssige Jodidlösung vorsichtig mit verdünnter Goldlösung, so bildet sich ein seideglänzender Niederschlag, der sich beim Stehen aus der braunen Flüssigkeit schmutziggelb absetzt und bei starker Vergrösserung als äusserst kleine Würfel oder quadratische Tafeln erscheint. Mit einem Gemisch von Wasserstoffplatinchlorid und verdünnter Schwefelsäure erzeugt das Jodid einen prachtvoll metallglänzenden, rothbraunen Niederschlag von mikroskopischen sechsseitigen Tafeln (vergl. das Sulfatplatinchlorid unten) und dergl., mit einem Gemisch von Wasserstoffgoldchlorid und verdünnter Schwefelsäure einen schwarzen, deutlich krystallinischen, aus kleinen rectangulären, völlig undurchsichtigen Nadeln bestehend (vergl. das Sulfatgoldbromid). — Quecksilberchlorid fällt rothes Quecksilberjodid, im Ueberschuss von Roseojodid löslich.

Roseokobaltsulfat.

a. Saures. Nach Fremy[2]) erhält man das saure Roseosulfat beim Versetzen der mehrere Tage der Luft ausgesetzten, sehr dunkelbraunen ammoniakalischen Lösung von Kobaltsulfat tropfenweise mit conc. Schwefelsäure, bis zu sehr stark saurer Reaction. Hierbei scheidet sich fast augen-

[1]) Von Krok (Lunds Univers. Årsskr. 7) und Gibbs (Proceed. Amer. Acad. 11, 13) beschrieben.

[2]) Ann. Chem. Phys. [3] 35, 298.

blicklich das saure Salz ab als kleine glänzende Prismen. Dasselbe sei leicht in Wasser löslich und enthalte 14,9 % Co, 20,9 NH_3, 48,3 SO_3, woraus Fremy die Formel 10 NH_3, Co_2O_3, 5 SO_3, 5 H_2O berechnet. Auf dieselbe Weise erhielt Gentele[1]) das Salz in rhombischen, doch fast regulären Oktaëdern. Seine Analysen entsprechen sehr annähernd denen von Fremy.

In schroffem Widerspruch mit diesen Angaben erklären Gibbs und Genth[2]), dass das Salz, welches aus oxydirten ammoniakalischen Kobaltsulfatlösungen durch Vitriolöl gefällt wird, nur das normale Sulfat ist, was wiederholte Analysen gezeigt haben, und was ausserdem die Krystallform beweise. Braun[3]) erhielt gar keinen Niederschlag, als er die oxydirte ammoniakalische Kobaltsulfatlösung mit Vitriolöl versetzte.

Hiernach scheint es jedenfalls zweifelhaft, ob Fremy's saures Sulfat existire. Aber es muss doch bemerkt werden, dass Gibbs' und Genth's Hinzufügung: „as the crystalline form at once proves", mit Sicherheit andeutet, dass sie das Salz umkrystallisirt haben, denn beim Fällen scheidet das Salz sich in sehr kleinen unmessbaren Krystallen aus. Auch ist es nicht leicht möglich sich zu denken, dass Fremy und Genth ein Salz mit gegen 40 % anhängendem Vitriolöl analysirt haben sollten, obschon es zu bedauern ist, dass die knappe Form ihrer Mittheilungen gar keinen Aufschluss liefert über die Art und Weise, wie sie das Salz von der stark sauern Mutterlauge befreit haben. In der That habe ich Fremy's Salz wiederholt auf folgende Weise erhalten.

20 Grm. basisches Kobaltcarbonat werden unter Erwärmen in der eben nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst, die filtrirte Flüssigkeit durch ein wenig Wasser auf 100 Ccm. gebracht und in 200 Ccm. conc. Ammoniakflüssigkeit eingegossen, wo sich Alles klar auflöst. Nach

---

[1]) Dies. Journ. 69, 137.

[2]) Researches, S. 12.

[3]) Ann. Pharm. 138, 111.

48stündigem Durchleiten eines starken Luftstromes (wo sich anfangs etwas schwarzes krystallinisches Oxysalz abscheidet, das sich aber allmählich wieder löst) findet man die Gefässwände mit einer ziemlich festsitzenden Schicht kleiner braunrother Krystalle bekleidet.[1]) Das Filtrat beträgt etwa 225 Ccm., ist fast ohne Ammoniakgeruch und so dunkel schwarzbraun, dass es auch in einer Schicht von 0,5 Cm. fast ganz undurchsichtig erscheint. Diese mit Eis abgekühlte Flüssigkeit wird mit 100 Ccm. conc. Schwefelsäure tropfenweise und unter Umrühren versetzt, wodurch sich ein nach Ozon riechendes und Jodkaliumpapier sogleich bräunendes Gas, jedoch nur in geringer Menge, entwickelt und ein reichlicher krystallinischer Niederschlag abscheidet, während die oben stehende Flüssigkeit sich tief violett färbt. Die letztere wird von den Krystallen möglichst scharf abgegossen, und dieselben auf einem Trichter, dessen Spitze mit einem kleinen Filter von feinem Platindrahtnetz versehen ist, trocken gesogen. Dann werden sie in ein Glas gebracht, mit absolutem Weingeist aufgerührt, welcher aus der noch anhängenden Mutterlauge einen leichten lila gefärbten Niederschlag ausscheidet, von welchem die Krystalle durch Schlemmen mit absolutem Weingeist befreit werden. Schliesslich werden sie mit absolutem Weingeist unter Saugen schnell völlig säurefrei gewaschen und dann sogleich neben Vitriolöl getrocknet. Selbst Weingeist von 95 % zersetzt allmählich in normales Salz und freie Schwefelsäure, so dass es in einem so ausgeführten Versuche nicht gelang, selbst nachdem $1\frac{1}{2}$ Liter 95 proc. Weingeist zum Waschen vor der Saugpumpe verwendet waren, eine neutrale Waschflüssigkeit zu erhalten. Auch enthielt das so dargestellte Salz erheblich zu wenig Schwefelsäure (nach Trocknen neben Vitriolöl 45,92 %). Bei Anwendung von absolutem Weingeist wird die Waschflüssigkeit sehr schnell säurefrei und das Salz nach 12stündigem Stehen neben Vitriolöl vollständig trocken, ja, wie es

[1]) Das Salz wird auch von Gentele erwähnt und enthält nach einer vorläufigen Analyse von mir $(Co_2, 8\,NH_3)\genfrac{}{}{0pt}{}{(OH)_2}{2\,SO_4}, 2\,H_2O$.

scheint, sogar ein wenig verwittert. Die Ausbeute an solchem Salze beträgt ca. 20 Grm.

Das frisch gefällte Salz zeigt die gewöhnliche Farbe der Roseokobaltsalze und erscheint unter dem Mikroskop ausschliesslich als kleine, rothgelbe, schlecht ausgebildete, oktaëdrische Krystalle. Neben Vitriolöl verliert das wie oben getrocknete Salz langsam (in etwa 240 Stunden) noch 5,5 % Wasser. In diesem Zustande wurde es analysirt. Bei 100° verliert es noch eben so viel Wasser. Es ist jetzt halbgeschmolzen, auch nach dem Erkalten klebrig, in Wasser mit kirschrother Farbe sehr leicht löslich geworden und enthält nicht mehr Roseosalz, sondern etwas Luteosalz und andere noch unbekannte Verbindungen.

0,5239 Grm. (erste Darstellung)[1] lieferten beim schwachen Glühen 0,1918 Grm. $CoSO_4$ (befeuchtet mit H_2SO_4 und wieder schwach geglüht 0,1919 Grm.).

0,4494 Grm. verloren bei 100° 0,0262 Grm.

0,5004 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,7243 Grm. $BaSO_4$.

0,4508 Grm. gaben 0,1655 Grm. $CoSO_4$.

0,5264 Grm. lieferten 0,7600 Grm. $BaSO_4$.

0,5007 Grm. (2. Darst.)[2] gaben 0,1829 Grm. $CoSO_4$.

0,4566 Grm. lieferten 0,1667 Grm. $CoSO_4$.

0,4790 Grm. verloren bei 100° 0,0262 Grm.

0,4932 Grm. gaben 0,7181 Grm. $BaSO_4$.

Da das Salz unzweifelhaft (s. unten) ein Roseosalz ist, enthält hiernach das neben Vitriolöl vollständig getrocknete:

$$3[(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).6\,SO_4H], (Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).3\,SO_4, 3\,H_2O,$$

das nur zwölf Stunden neben Vitriolöl getrocknete enthält noch elf Mol. Wasser, welche neben Vitriolöl langsam entweichen.

---

[1]) Mit 95 procentigem Weingeist geschlemmt, mit absolutem gewaschen.

[2]) Ausschliesslich mit absolutem Weingeist behandelt.

Neben Vitriolöl.		Rechnung.	Gefunden.			
$40 NH_3$	680	20,09	—	—	—	—
8 Co	472	13,95	13,95	13,97	13,90	13,90
$21 SO_3$	1680	49,65	49,70	49,57	50,00	—
12 O	192	5,67	—	—	—	—
$10 H_2O$	180	5,82	—	—	—	—
$10 H_2O$	180	5,32	5,70	—	5,40	—
	3384	100,00				
Neben Vitriolöl entweichen:						
$11 H_2O$	198	5,52	5,40	—	5,54	—

Das Salz ist offenbar weit leichter löslich als das normale, denn 4 Grm. lösten sich fast vollständig in 50 Ccm. Wasser. Die Löslichkeit kann aber nicht bestimmt werden, weil das Salz durch Wasser in normales Salz und freie Säure zersetzt wird. Uebrigens giebt die Lösung alle dieselben Reactionen wie das normale Salz. Wird die verdünnte Lösung mit Weingeist versetzt, so scheidet sich reines normales Salz ab, während die überschüssige Säure gelöst bleibt. Die spärlichen Aufschlüsse Fremy's über das Verhalten des sauren Salzes kann ich sämmtlich bestätigen.

b. Normales. $(Co_2, 10 NH_3, 2 OH_2).3 SO_4, 3 H_2O$. — Das Salz ist zuerst von Fremy beschrieben, der es bei freiwilligem Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung von *a* erhielt, aber nur 3 Mol. Wasser in demselben annahm; später und ausführlicher von Gibbs und Genth, welche es durch Umkrystallisation von *a* erhielten und die Fremy'sche Formel rücksichtlich des Wassergehaltes berichtigten. Sowohl Fremy als Gibbs und Genth beschreiben das Salz als quadratisch und in kaltem Wasser schwer löslich. Braun, dem es nicht gelang, das saure Salz aus der oxydirten Lösung durch Vitriolöl abzuscheiden, erhielt auf anderem Wege ein Salz von derselben Zusammensetzung wie die des Salzes von Gibbs und Genth, das aber in Wasser sehr leicht löslich war mit tief kirschrother Farbe.[1]) Ein solches leichtlösliches

[1]) Auch andere leicht lösliche Sulfate mit 3 und 4 H_2O beschreibt Braun (Ann. Chem. Pharm. 138, 112 f.) kurz, jedoch ohne die in Folge der Darstellungsweise höchst erwünschten Garantien für ihre Reinheit zu geben. Vortmann (Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1458 und

Sulfat war indessen schon von Gibbs und Genth kurz erwähnt worden, und Gibbs hat später die Derivate desselben sowie Verbindungen, die einem gelben Sulfat von derselben Zusammensetzung entsprechen, ausführlicher beschrieben. Keine von diesen leichtlöslichen Salzen habe ich in einem Zustande erhalten können, der einigermaassen ihre Reinheit verbürgte. Ich werde möglicherweise später meine betreffenden Untersuchungen mittheilen und mich hier an das quadratische, schwerlösliche Salz halten, welches in der That ein Roseosalz ist, den übrigen Salzen der Reihe entspricht, aus denselben durch einfache Doppelzersetzungen erhalten und in andre Roseosalze leicht übergeführt werden kann.

Zur Darstellung wendet man vortheilhaft eines der folgenden Verfahren an. 1) Man stellt sich aus 5 Grm. Chlorpurpureochlorid auf die unten beim Roseoorthophosphat (S. 85) angegebene Weise eine Lösung von Roseocarbonat dar, füllt dieselbe auf 500 Ccm. auf und versetzt sie mit der berechneten Menge normaler Schwefelsäure. Scheidet sich hierbei eine Spur Chlorsilber ab, wird sogleich filtrirt, gewöhnlich ist es aber unnöthig. Verdunstet man die Lösung neben Vitriolöl, so erhält man das Salz in schönen grossen Krystallen; aus der Mutterlauge lässt sich das noch gelöste durch in Antheilen zugesetzten Weingeist abscheiden. Auch lässt sich das Salz sogleich aus der Lösung so abscheiden. Die Ausbeute ist sehr annähernd die berechnete. Das Salz ist sogleich rein, kann aber aus Wasser von 50°—60° umkrystallisirt werden. Die Mutterlauge von den beim Erkalten und Stehen abgeschiedenen Krystallen wird zweckmässig neben Vitriolöl verdunstet. — 2) Aus Fremy's saurem Salze auf die oben (S. 72) angegebene Weise. — 3) Als Nebenprodukt bei der Darstellung von saurem Sulfatopurpureokolbaltsulfat, einem Salze, das ich in Kurzem beschreiben will.

1459) giebt ebenfalls die Analysen zwei leicht löslicher „Decaminroseosulfate". von Kobalt mit 5 und 4 H_2O, aber ohne von der Darstellungsweise oder den sonstigen Eigenschaften derselben etwas mitzutheilen.

Die Analysen zeigen, dass das Salz, wie Gibbs und Genth angeben, 5 Mol. Wasser enthält.

0,5346 Grm. (nach (1); lufttrocken) ergaben 0,2487 Grm. = 46,52 Proc. $CoSO_4$ (Rechn. 46,55).

0,4941 Grm. (nach (2); desgl.) lieferten 0,2302 Grm. = 46,59 Proc. $CoSO_4$.

0,4882 Grm. (nach (3); desgl.) gaben 0,2281 Grm. = 46,72 Proc. $CoSO_4$.

Gibbs[1]) hat gefunden, dass 1 Thl. Salz sich bei 27° in 58 Thln. Wasser auflöst. Meine Versuche, die sich auf 3 aufeinander folgende Anschüsse des nach (1) dargestellten Salzes beziehen, haben Folgendes ergeben.

32,935 Grm. bei 20,2° gesättigter Lösung lieferten nach Eindampfen mit etwas verdünnter Schwefelsäure, Abrauchen auf der Asbestplatte und nachherigem schwachen Glühen 0,1818 Grm. $CoSO_4$ oder 1 Thl. Salz löst sich bei 20,2° in 83,5 Thln. Wasser.

31,861 Grm. bei 23,0° gesättigter Lösung lieferten 0,2021 Grm. $CoSO_4$ oder 1 Thl. Salz löst sich bei 23° in 72,4 Thln. Wasser.

33,1765 Grm. bei 17,2° gesättigter Lösung gaben 0,1621 Grm. $CoSO_4$ oder 1 Thl. Salz löst sich bei 17,2° in 94,6 Thln. Wasser.

Führt man die Temperaturen als Ordinaten, die zur Lösung von 1 Thl. Salz nöthigen Mengen Wasser als Abscissen auf, so wird dieses kurze Stück der Curve annähernd eine gerade Linie, auf welche auch die Bestimmung von Gibbs fällt.

Die kalt gesättigte Lösung verhält sich gegen mehrere Reagentien wie das Nitrat. So liefert sie mit mehreren Vol. conc. Salpetersäure bald einen voluminösen rothen Niederschlag von deutlichen Nadeln, häufig zu vier- und sechsstrahligen Sternen unter Winkeln von annähernd 60° und 120° vereinigt. Wie das Nitrat verhält sich das Sulfat auch gegen verdünnte Salzsäure, verdünnte und conc. Bromwasserstoffsäure, conc. Jodwasserstoffsäure (in grösserer Menge), Quecksilberchlorid, Natriumquecksilberchlorid, Natriumdithionat, Natriumpyro- und -orthophosphat, Ammoniumoxalat und Ferridcyankalium. Dagegen liefert das Sulfat mit wenig verdünnter Jodwasserstoffsäure: das Jodidsulfat; mit Wasserstoffplatinchlorid sogleich das Sulfatplatinchlorid als rothgelben, prächtig seideglänzenden Niederschlag;

---

[1]) Amer. Acad. Proceed. 11, 12.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt nicht; viel conc. Salzsäure liefert wegen der grösseren Verdünnung erst nach einiger Zeit einen geringen Niederschlag von Roseochlorid, das unter der sauren Flüssigkeit bald in Chlorpurpureochlorid übergeht; Kaliumchromat fällt nicht, sondern färbt die Lösung dunkler, nach mehrstündigem Stehen scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag von ziemlich grossen, wesentlich rectangulären, aber etwas unregelmässig ausgebildeten Tafeln ab, daneben aber auch Rosetten von sehr kleinen und undeutlichen Krystallen; Kaliumdichromat fällt nicht sogleich, sondern beim Stehen einen braunen voluminösen Niederschlag von undeutlichen Krystallwarzen. Das Verhalten ist somit wahrscheinlich wie bei dem Nitrat[1]), nur etwas modificirt wegen der grösseren Verdünnung der Sulfatlösung.

Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl sehr langsam (anfangs nur 0,1 % in 24 Stunden, schliesslich noch viel weniger) 2,5 Mol. Wasser (Rechn. 6,75 %; gef. in zwei Präparaten 6,94, 6,82), dann nichts mehr, selbst nach Wochen. In einem verschlossenen Wassertrockenschrank, dessen Temperatur constant 99° war, verlor das Salz, nach je einer Stunde gewogen, im Ganzen 3,68, 6,01, 7,63, 8,20, 8,31, 8,30, 8,32 % ($3H_2O$ = 8,11); hiernach ist das Salz noch wesentlich unverändert, löst sich schwer in Wasser und zeigt alle Reactionen des Roseosulfats. Aber in einem Lufttrockenschrank, so eingerichtet, dass ein Luftstrom über den erhitzten Gegenstand streicht, verlor das Salz bei 98° nach je einer Stunde im Ganzen 9,63, 11,06, 11,11, 11,09 % und dann in 8 Stunden nur noch 0,1 %. Hier verliert es somit 4 Mol. Wasser (Rechn. 10,81 %) und ist jetzt nicht mehr Roseosalz, denn 0,5 Grm. so getrocknetes Salz lösten sich mit tief kirschrother Farbe in wenig mehr als 1 Ccm. kaltem Wasser; es enthält dagegen Spuren von Luteosulfat und möglich noch andere Verbindungen, scheint aber hauptsächlich aus normalem Sulfatopurpureokobaltsulfat, einer später zu beschreibenden Verbindung, zu bestehen. Auch hieraus

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 286.

ist die wesentliche Bedeutung der 2 Mol. Wasser für die Constitution der Roseosalze ersichtlich. Wird das Salz längere Zeit auf 105°—110° erhitzt, so verliert es, wie viele Versuche gezeigt haben, 12,0 bis 12,2 % ($4^1/_2 H_2O$ = 12,16). Der Umstand, dass das Salz so neben Vitriolöl $2^1/_2$, bei 110° $4^1/_2$ Mol. Wasser verliert, deutet an, dass die Formel verdoppelt werden muss. Auch andere Verhältnisse weisen auf dasselbe hin. Der Wassergehalt dieses Salzes entspricht nicht der allgemeinen Regel, dass die Roseosalze 2 Mol. Wasser weniger als die entsprechenden Luteosalze enthalten. Sowohl Roseo- wie Luteosulfat enthalten 5 Mol. Wasser. Zudem ist das Roseosulfat schwerer löslich als das Lutrosalz, während sonst immer das Umgekehrte stattfindet. Auch diese Anomalie wäre wohl mit der Auffassung verständlich, dass die Formel des Roseosalzes zu verdoppeln sei. Hierzu kommt aber noch ein Umstand, der mir von grösserem Gewicht scheint. Das längere Zeit auf 110° erhitzt gewesene Roseosalz ist in einer sehr merkwürdigen Weise verändert worden. Kaltes Wasser löst es wohl theilweise leicht, und die Lösung enthält u. a. Sulfatpurpureokobaltsulfat; aber es bleibt ein erheblicher blauvioletter, amorpher Rückstand. Wird derselbe mit kaltem Wasser, bis das Waschwasser nur noch schwach blauviolett erscheint, dann mit Weingeist gewaschen uud an der Luft getrocknet, so besteht er aus einem blauvioletten Doppelsalze von Luteokobaltsulfat mit einem Tetraminsulfat:

$$(Co_2, 8NH_3).3SO_4, (Co_2, 12NH_3).3SO_4, 6H_2O,$$

was ich jetzt zeigen will. Das Salz löst sich sehr schwer in kaltem Wasser mit schwach blauvioletter Farbe. Die Lösung ist so verdünnt, das Chlorbarium nicht sogleich, sondern nur nach einem Augenblick Niederschlag in der kalt gesättigten Lösung hervorbringt. Beim Stehen und schneller beim Erwärmen ändert die Lösung ihre Farbe und wird gelbroth. Die so veränderte Lösung enthält freies Luteosnlfat, die ursprüngliche aber keins. Wird die letztere mit Weingeist versetzt, so fällt das amorphe blauviolette Salz unverändert; die roth gewordene Lösung scheidet dagegen so Luteosulfat ab. Dass das Salz in frisch und kalt gesättigter Lösung sich als ein-

heitliches verhält, zeigt sich besonders durch sein Verhalten gegen Wasserstoffplatinchlorid. Damit liefert nämlich die Lösung sehr bald einen verhältnissmässig reichlichen grauen oder bräunlich grauen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop ausschliesslich aus verästelten kleinen undeutlichen Nadeln bestehend erscheint. Erinnert man sich nun, dass Luteokobaltsulfat mit Wasserstoffplatinchlorid eine sicherlich ganz vollständige Fällung von glänzenden, goldgelben, hexagonalen Tafeln erzeugt (vergl. Luteochromsulfatplatinchlorid)[1], so ist es klar, dass das violette Salz keine merkbare Spur freien Luteosulfats enthalten kann, was auch bei der verhältnissmässig grossen Löslichkeit des letzteren Salzes unmöglich sein würde. Andere Reagentien trennen dagegen das violette Sulfat in Luteo- und Tetraminsalz. So giebt die frisch gesättigte Lösung mit Natriumpyrophosphat sehr bald gelbe, glänzende, sechsseitige Tafeln von $(Co_2, 12\,NH_3) . 2\,P_2O_7Na, 21\,H_2O$; überschüssiges Natriumquecksilberchlorid scheidet blassgelbes, fast weisses voluminöses Salz $(Co_2\,12NH_3).(HgCl_3)_6, 2\,H_2O$ aus. Umgekehrt liefert Natriumdithionat mit der frisch bereiteten Lösung beim Schütteln bald einen violetten krystallinischen Niederschlag, ausschliesslich aus kleinen dünnen rhomboïdalen Tafeln bestehend (Tetraminsalz), während die obenstehende Flüssigkeit gelblich ist und mit Natriumpyrophosphat und Natriumquecksilberchlorid Luteosalzreaction zeigt. Uebergiesst man das lufttrockne violette Sulfat mit conc. Salzsäure und $^1/_2$ Vol. Wasser, so scheidet sich fast sogleich ein gelbes Salz in reichlicher Menge ab, während die obenstehende Flüssigkeit blauviolett erscheint. Die letztere entfärbt sich nach Abfiltriren und 24stündigem Stehen fast vollständig unter Abscheidung blauvioletter Oktaëder, welche, nach Abgiessen der Salzsäure, Waschen mit Weingeist und Luftrocknen sich in Wasser leicht mit blauvioletter Farbe löslich zeigen (Chlorotetraminchlorid). Das gelbe Salz, zuerst mit halbverdünnter Salzsäure schwefelsäurefrei, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, ist in Wasser leicht löslich und zeigt

[1] Dies. Journ. [2] **30**, 26.

alle Reactionen des Luteokobaltchlorids (welche vollständig denen des Luteochromchlorids[1]) entsprechen), so mit Salpetersäure, Wasserstoffplatinchlorid für sich und mit Schwefelsäure, Ferridcyankalium, Natriumpyrophosphat, Natriumphosphat mit Ammoniak u. s. w. Andererseits löst sich das violette Sulfat beim Stehen in kalter conc. Schwefelsäure, und aus dieser Lösung setzen sich beim Zutropfen von conc. Salzsäure unter Abkühlung, so lange noch Aufschäumen stattfindet, und beim 24stündigen Stehen grüne prismatische Krystalle von Praseokobaltchlorid oder -chloridsulfat ab, während die obenstehende Flüssigkeit bräunlichgelb ist (Luteochloridsulfat). Nach Abgiessen der letzteren, Waschen der grünen Krystalle mit conc. Salzsäure, dann mit absolutem Alkohol und Lufttrocknen, zeigten sie sich schwer in Wasser löslich mit grüner, bald in Violett sich ändernder Farbe. Die frisch bereitete Lösung, in kalte conc. Bromwasserstoffsäure einfiltrirt, schied sehr bald Krystalle ab von der Farbe des Schweinfurtergrüns und unter dem Mikroskop ausschliesslich aus kleinen kurzen, schief abgeschnittenen und scharf ausgebildeten Prismen bestehend, nicht von Praseokobaltbromid zu unterscheiden.

Das lufttrockne Salz verliert alles Wasser neben Vitriolöl; das so getrocknete giebt bei 100° nur unerhebliche Spuren ab und verändert dabei sein Ansehen nicht.

0,2274 Grm. (lufttr.) verloren bei 100° 0,0190 Grm. H_2O und hinterliessen beim schwachen Glühen 0,1121 Grm., nach Befeuchten mit conc. Schwefelsäure und erneutem Glühen 0,1123 Grm. $CoSO_4$.

0,2171 Grm. (desgl.) verloren in 24 Stdn. neben Vitriolöl 0,0170 Grm., in noch 24 Stunden im Ganzen 0,0178 Grm., dann bei 100° nur noch 0,0004 Grm., und lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2431 Grm. $BaSO_4$.

0,2472 Grm. (desgl.) verloren in 24 Stdn. neben Vitriolöl 0,0204 Grm., in noch 24 Stunden im Ganzen 0,0207 Grm., bei 100° nur noch 0,0005 Grm. und ergaben 49 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 15,9° und 750,8 Mm.

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 13.

Bei 100°	Rechnung.		Gefunden.		
10 N	140	24,31	—	—	24,7
30 H	30	5,21	—	—	—
2 Co	118	20,49	20,5	—	—
3 O	48	8,33	—	—	—
3 SO_3	240	41,67	—	41,9	—
$(Co_2, 10NH_3).3SO_4$	576	100,00			
Rechn. für 3 H_2O im gewäss.	54	8,57	8,36	8,37	8,58

Abgesehen vom Wassergehalt ist das Salz somit mit Roseokobaltsulfat isomer; aber sein oben beschriebenes Verhalten zeigt zweifellos, dass seine Formel verdoppelt werden muss, weil es sich so ungemein leicht in Tetramin- und Luteosalz zerlegt.

Roseokobaltsulfatplatinchlorid,

$$(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\begin{matrix}.2SO_4\\.PtCl_6\end{matrix}.$$

Gibbs[1]) hat früher zwei wasserfreie Salze von dieser Zusammensetzung beschrieben. Dieselben deriviren aber von zwei besonderen Modificationen des Roseosulfats, welche ich jedoch bisher nicht unter den Händen gehabt habe; das gewöhnliche Roseosulfat liefert dagegen das obige Salz. Zweckmässig löst man 2 Grm. reines krystallisirtes Roseosulfat unter Zerreiben in 200 Ccm. kaltem Wasser und ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure und filtrirt zu der klaren Lösung eine solche von 3,5 Grm. $H_2PtCl_6, 6H_2O$ (wenig mehr als 2 Mol.), wonach sich das Salz sogleich abscheidet als glänzende, rothgelbe, sechsseitige Tafeln, deren Gestalt ich früher[2]) beschrieben habe. Es wird mit kaltem Wasser gewaschen, das fast nichts löst, und an der Luft getrocknet.

Neben Vitriolöl verliert es nur wenig hygroskopisches Wasser, und das so getrocknete verliert bei 100° in mehreren Tagen nur 0,2 bis 0,3 %.

---

1) Proceed. Amer. Acad. 11, 18, (1876).

2) Dies. Journ. [2] 20, 121.

0,5403 Grm. (bei 100°) gaben nach vorsichtigem Rösten, Befeuchten mit Schwefelsäure und schwachem Glühen 0,2948 Grm. Pt + $CoSO_4$, woraus 0,1140 Grm. Pt erhalten wurden.

0,5725 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,294 Grm. $BaSO_4$ und 0,2177 Grm. Co_6O_7 + Pt, welche in 0,3135 Grm. Pt + $CoSO_4$ verwandelt wurden, worin ich 0,1205 Grm. Pt fand.

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	118	12,77	12,74	12,83
1 Pt	195	21,10	21,10	21,05
2 SO_3	160	17,30	—	17,63

Im Anschluss an dieses Salz bemerke ich von dem entsprechenden Roseochromsulfatplatinchlorid, dass es ganz analog zusammengesetzt ist, somit auch 2 OH_2 enthält. Wenn ich selbst[1]) und Christensen[2]) früher durch unsere Analysen uns berechtigt glaubten anzunehmen, dasselbe sei wasserfrei, so rührt dies von verschiedenen Schwierigkeiten bei der Darstellung desselben in reinem Zustande her. Aus dem auf gewöhnliche Weise schwer ganz rein zu erhaltenden Roseochromchlorid oder -sulfat das Salz rein darzustellen, scheint unmöglich, aber selbst aus einer beim Kochen des Chloropurpureochromchlorids mit Wasser und wenig Salzsäure erhaltenen Roseochloridlösung gelingt es nur das Salz rein darzustellen, wenn man dasselbe mit Weingeist wäscht und es dann sogleich neben Vitriolöl trocknet. Denn das mit Wasser gewaschene und lufttrockne Salz schliesst, wegen seiner blättrigen Gestalt, Feuchtigkeit ein, welche langsam eine zersetzende Wirkung ausübt. Von der entsprechenden Bromverbindung bemerkte schon Christensen[2]) ausdrücklich, dass sie beim Stehen mit kaltem Wasser zersetzt wurde.

Zur Darstellung erhitzt man 2 Grm. Chloropurpureochromchlorid mit 200 Ccm. Wasser und 5 Ccm. halbverdünnter Salzsäure schnell zum Kochen und lässt die Lösung unter Umrühren ein paar Minuten sieden. Nach freiwilligem Erkalten und 24stündigem Stehen zeigt die Lösung die rothgelbe Farbe der Roseochromsalze und hat etwas Chloropur-

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 121.
[2]) Das. **23**, 42.

pureochlorid abgeschieden. Das Filtrat wird mit einer Lösung von 3 Grm. $H_2PtCl_6, 6H_2O$ in 100 Ccm. Wasser versetzt, wo sich sehr bald etwas abnorm ausgebildetes Chloropurpureochromplatinchlorid[1]) abscheidet. Das Filtrat hiervon liefert auf Zusatz von 20 Ccm. normaler Schwefelsäure einen reichlichen Niederschlag des gesuchten Salzes in rothgelben, prächtig goldglänzenden Tafeln, deren Gestalt früher beschrieben wurde.[2]) Sie werden einmal mit Wasser (denn die Mutterlauge wird durch Weingeist gefällt), dann mit verdünnter, schliesslich mit starkem Weingeist säurefrei gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 2,1 Grm.

Das neben Vitriolöl vollständig getrocknete Salz verliert nichts bei zweitägigem Stehen in trocknem Vacuum. Nunmehr auf 105° erhitzt, verliert es in 24 Stunden 2 Mol. Wasser, dann in 4 Stunden bei 105° nichts mehr, aber bei fortgesetztem Verweilen bei dieser Temperatur verliert es in je 24 Stunden 0,2 bis 0,4 % an Gewicht unter langsamer Zersetzung und wird dabei allmählich mehr grünbraun.

0,5861 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 24 Stunden bei 105° 0,0235 Grm., in noch 4 Stunden nichts, und lieferten nach Schmelzen mit Soda und Salpeter u. s. w. 0,1264 Grm. Pt und 0,2952 Grm. $BaSO_4$.

0,5388 Grm. (neben Vitriolöl im Vacuum getr.) verloren in 24 Stunden bei 105° 0,0209 Grm., in noch 4 Stunden nichts, bei fortgesetztem Verweilen bei 105° in 14 Tage noch 0,0104 Grm., ohne dass der Verlust constant wurde. Beim vorsichtigen Rösten, schliesslich vor dem Gebläse, wurden 0,2063 Grm. Cr_2O_3 + Pt erhalten, worin 0,1154 Grm. Pt.

	Rechnung.		Gefunden.	
2Cr	105	11,52	—	11,58
Pt	195	21,42	21,57	21,42
$2SO_3$	160	17,56	17,30	—
$2H_2O$	36	3,95	4,01	3,88

Auch das entsprechende Roseorhodiumsulfatplatinchlorid enthält 2 Mol. Wasser.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 118.

[2]) Das. 20, 121.

Roseokobaltsulfatgoldchlorid,

$$(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\begin{matrix}.2SO_4\\.2AuCl_4\end{matrix}.$$

Von den S. 72 erwähnten zwei eigenthümlichen Modificationen des Roseokobaltsulfats, der leichtlöslichen und der gelben, hat Gibbs[1]) zwei Salze von obiger Zusammensetzung beschrieben, aber mit $4H_2O$. Aus dem gewöhnlichen Roseochlorid habe ich obiges Salz erhalten durch Auflösen von 1,4 Grm. reinen Roseochlorids in 50 Ccm. Wasser, Versetzen mit 50 Ccm. Wasserstoffgoldchloridlösung (1 Ccm. = 0,025 Au), die ohne fällende Wirkung sind, und dann mit 10 Ccm. normaler Schwefelsäure, welche sofort einen reichlichen, orangerothen, ziemlich grosskrystallinischen Niederschlag erzeugen, mit kaltem Wasser, schliesslich mit Weingeist zu waschen, welch' letzterer ohne Einwirkung ist, und an der Luft zu trocknen. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz als rectanguläre Prismen, häufig durch Domaflächen allseitig zugeschärft und häufig staurolithartig verwachsen. Bei gewisser Dicke schwach dichroïtisch (|| rosenroth mit einer violetten Nuance, + schwach grünlichgelb).

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl oder bei 100°.

0,5215 Grm. (bei 100° getr.) lieferten bei vorsichtigem Glühen 0,3058 Grm. Au + $CoSO_4$, welche nach Behandeln mit SO_2 und H_2SO_4 0,308 Grm. wogen, und worin 0,1707 Grm. Au gefunden wurden.

0,5577 Grm. (aus warmem, schwach schwefelsaurem Wasser umkrystallisirt; bei 100° getr.) lieferten wie oben 0,3281 Grm. und 0,329 Grm. Au + $CoSO_4$, worin 0,1835 Grm. Au.

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	118	9,89	9,94	9,90
2 Au	393	32,95	32,73	32,90
$2SO_3$	160	13,41	13,48	13,42

Roseokobaltsulfatgoldbromid,

$$(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\begin{matrix}.2SO_4\\.2AuBr_4\end{matrix}.$$

Löst man 1,8 Grm. reines Roseokobaltsulfat in 200 Ccm. Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure unter

[1]) Proceed. Amer. Acad. **11**, 17, 18.

schwachem Erwärmen und versetzt nach vollständigem Erkalten mit 35 Ccm. einer Lösung von reinem $HAuBr_4$ (1 Ccm. = 0,030 Grm. Gold), so entsteht sogleich eine fast vollständige Fällung des fraglichen Salzes in metallglänzenden, bronzebraunen Nadeln, unter dem Mikroskop rectangulär, häufig staurolithartig verwachsen, und sehr stark dichroïtisch (|| dunkel blauviolett, fast undurchsichtig, + hellgelb). Nach scharfer Decantation wäscht man einmal mit halbverdünntem, dann mit starkem Weingeist. Ausbeute 3,9 Grm. (Rechnung 4,19).

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl oder bei 100°.

0,5593 Grm. ergaben bei vorsichtigem Glühen 0,2542 Grm. Au + $CoSO_4$, die, mit H_2SO_4 befeuchtet und wieder schwach geglüht, 0,2540 Grm. wogen. Darin wurden 0,142 Grm. Au gefunden.

Rechnung.			Gefunden.
2Co	118	7,62	7,63
2Au	393	25,38	25,29
$2SO_3$	160	10,33	10,34

Mit den zwei letzterwähnten ganz analoge Salze erhält man aus Roseochrom[1]), Roseorhodium, Luteochrom[2]) und Luteokobalt. Besonders zeigen die Bromverbindungen in allen Reihen auch denselben ausgezeichneten Dichroïsmus.

Roseokobaltorthophosphate.

a. Basisches. $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\begin{matrix}.(OH)_2\\ .2PO_4H\end{matrix}, 2H_2O$.

Erwärmt man 5 Grm. Nitratopurpureokobaltnitrat mit 50 Ccm. Wasser und 50 Ccm. verdünntem Ammon, bis alles gelöst ist, und versetzt das schön kirschrothe Filtrat, welches basisches Roseonitrat enthält, nach dem Erkalten mit gewöhnlich phosphorsaurem Natron, so scheidet sich im Verlauf von 24 Stunden, allmählich wie das Ammoniak verdunstet, obiges Salz ab in centimeterlangen, gerade abgeschnittenen, schön glänzenden dunkelrothen Prismen, bis-

[1]) Christensen, dies. Journ. [2] 23, 36.
[2]) Das. 30, 25, 26.

weilen kreuzweise verwachsen, und in Wasser fast unlöslich. Mit kaltem Wasser zu spülen und zwischen Papier und an der Luft zu trocknen.

Neben Vitriolöl verlieren sie ziemlich langsam, zuletzt sehr langsam 4 Mol. H_2O; bei 100° verlieren sie schon in ein paar Stunden dieselbe Wassermenge, dann auch in 24 Stunden nicht mehr. Hieraus könnte geschlossen werden, dass das Salz normal wäre: $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2) . 2PO_4, 4\,H_2O$. Weil es aber schon in der Kälte Ammoniak aus Chlorammonium austreibt, halte ich es für wahrscheinlicher, dass es derselben Reihe von basischen Salzen gehört, wie das von mir früher beschriebene Dithionat.[1]) Denn bei letzterem ist keine andere Auffassungsweise möglich. Man muss dann annehmen, dass diese basischen Salze ganz wie andere Roseosalze beim Verlust der 2 Mol. Constitutionswasser in Purpureosalze (in casu Hydroxylopurpureosalze) übergehen. Und wie andere Purpureosalze beim Behandeln mit Basen in basische Roseosalze übergehen, so ist dies hier der Fall, schon beim Behandeln mit Wasser, eben weil die Hydroxylopurpureosalze selbst einen ausgeprägten basischen Charakter haben.

Dass das Salz ein Roseosalz ist, geht daraus hervor, dass es sich in salzsaurem Wasser leicht auflöst, und dass diese Lösung mit pyrophosphorsaurem Natron, Ferridcyankalium u. s. w. die bekannten Reactionen giebt.

0,4025 Grm. (an der Luft getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0496 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,2016 Grm. blaue Pseudomorphosen, welche nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,1087 Grm. Co_6O_7 und 0,1515 Grm. $Mg_2P_2O_7$ lieferten.

0,5194 Grm. (desgl.) verloren bei achttägigem Stehen neben Vitriolöl 0,0594 Grm., dann in 24 Stunden bei 110° nur noch 0,0035 Grm., im Ganzen somit 0,0629.

	Rechnung.		Gefunden.	
2Co	118	20,14	20,51	—
P_2O_5	142	24,23	24.18	—
$4H_2O$	72	12,29	12,32	12,25
$Co_2P_2O_7$	292	49,83	50,09	—

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 418.

b. $^2/_3$-Gesättigtes, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).3PO_4H, 4H_2O$.

Reibt man 5 Grm. Chloropurpureokobaltchlorid mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Silbercarbonat (aus 20 Grm. Silbernitrat) und Wasser zusammen und lässt das Gemisch 48 Stunden im Dunkeln stehen, so ist alles Purpureosalz in Roseocarbonat umgebildet. Nach Filtriren und Auswaschen bis zu 200 Ccm. hat man alles Kobalt in dieser Gestalt in Lösung. Wird die letztere nun mit der berechneten Menge zehnprocentiger Phosphorsäure versetzt, so entsteht sogleich eine Trübung, von öligen Tropfen des Roseophosphats, zuweilen auch von Spuren von Chlorsilber herrührend. Das Filtrat giebt nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte einen reichlichen grosskrystallinischen Niederschlag, dessen Formen unter dem Mikroskop sehr an das entsprechende Luteokobaltsalz erinnern, und dessen Farbe die des Roseokobaltsulfats ist. Ausbeute 4,5 Grm.

Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz nur Spuren. Bei 100° giebt es in wenigen Stunden 5 Mol. Wasser ab und wird blauviolett, aber es fährt fort an Gewicht zu verlieren, obwohl der Gewichtverlust sehr langsam fortschreitet (mit kaum 0,2 % in 24 Stunden). Das entwässerte Salz ist nicht mehr Roseosalz. Mit wenig kaltem Wasser übergossen, zerfliesst es zu dunkelviolettem, fast schwarzem Syrup, von welchem der grössere Theil sich mit blauvioletter Farbe beim Schütteln mit Wasser auflöst. Letztere Lösung wird durch Wasserstoffplatinchlorid nicht gefällt; beim Kochen mit Salzsäure wird aber fast alles Kobalt als Chloropurpureochlorid abgeschieden.

Das Salz löst sich sehr schwer in kaltem Wasser[1], etwas leichter in heissem, wo das ungelöste zu einer klebrigen, röthlichbraunen Masse schmilzt, welche beim Erkalten spröde und hellroth wird. In dieser eigenthümlichen Beziehung verhalten sich das analoge Rhodiumsalz und das entsprechende Luteokobaltsalz ähnlich. In salzsaurem Wasser

---

[1]) Sonderbar genug werden weder Roseokobaltsulfat noch das so sehr leicht lösliche Chlorid durch gewöhnlich-phosphorsaures Natron gefällt.

löst sich das Salz leicht, und diese Lösung zeigt die gewöhnlichen Reactionen der Roseosalze.

0,5686 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0767 Grm., in noch 3 Tagen 0,0103 Grm., in noch 1 Tag 0,0008 Grm., in noch 15 Tagen 0,0140 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,3014 Grm. $4CoO, 3P_2O_5$.

0,5083 Grm. (desgl.) verloren in 3 Stunden bei 100° 0,0659 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,2675 Grm.

0,4048 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda u. s. w. 0,1854 Grm. $CoSO_4$ und 0,1980 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,5142 Grm. (2. Darst.; neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,2351 Grm. $CoSO_4$ und 0,2506 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,5070 Grm. (desgl.) ergaben 0,2688 Grm. Glührückstand.

	Rechnung.		Gefunden.		
2 Co	118	17,25	17,43	—	17,40
$1\frac{1}{2}\ P_2O_5$	213	31,14	31,29	—	31,18
$5\ H_2O$	90	13,16	13,49	13,09	—
$2\ CoO, 1\frac{1}{2}\ P_2O_5$	363	53,07	53,03	53,15	53,02

Roseokobaltpyrophosphate.

a. Natrium-Roseokobaltpyrophosphat, $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).2\,P_2O_7Na, 23\,H_2O$.

Dieses Salz ist zuerst von Braun dargestellt, später von Gibbs untersucht, welche beide den Natrongehalt übersahen. Zusammensetzung und Eigenschaften habe ich[1]) festgestellt und auch bewiesen, dass das Salz ein Roseosalz ist, während Gibbs es für ein Purpureosalz hielt, und Braun zwischen Roseo- und Purpureosalze keinen Unterschied machte. Noch bevor meine Mittheilung gedruckt vorlag[2]), beschrieb Porumbaru[3]) von neuem dasselbe Salz. Auch er nennt es ein Purpureosalz, und auch er übersieht den Natrongehalt. Er schreibt ihm die Formel $(Co, 5\,NH_3).P_2O_7, 13\,H_2O$ zu und stellt es beim Erkalten und Stehenlassen einer warmen ammoniakalischen, mit etwas Salmiak und mit überschüssigem pyrophosphorsauren Natron versetzten Lösung von Chloro-

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 252 ff.

[2]) Sie war aber damals schon an die Reaction dieses Journals eingesandt.

[3]) Compt. rend. 91, 934.

purpureokobaltchlorid dar, wo es sich in fast hexagonalen Prismen abscheidet. Dass sich so obiges Salz bildet, davon habe ich mich vergewissert; zudem stimmen die analytischen Angaben Porumbaru's genau mit den meinigen, und zwar besser mit meiner Formel, als mit der seinigen. Nur der Glührückstand ist nach den zwei Formeln ein ganz verschiedener; aber denselben hat Porumbaru eben unterlassen zu bestimmen.

	Rechnung nach Porumbaru.	Gefunden v. Porumb.	Gefunden von mir.		Rechnung nach mir.
NH_3	15,40	15,30	—	—	15,02
Co	10,69	10,70	10,61	10,52	10,42
P_2O_5	25,72	25,11	25,48	25,11	25,09
Glührückst.	39,31	—	43,51 (Mittel)		43,81
Na_2O	—	—	5,27	5,59	5,49

In dem nach Porumbaru dargestellten Salz fand ich den Glührückstand = 43,4 und 43,6 Proc., jedoch habe ich dasselbe zuerst gereinigt durch Umkrystallisation aus Ammon nach der von mir (l. c.) angegebenen Weise, weil es sonst ein wenig Luteosalz enthält. Zur Erklärung der für ein pyrophosphorsaures Salz ganz sonderbaren Formel hat Porumbaru eine eigenthümliche Hypothese aufgestellt, zufolge welcher Co, 5 NH_3 tetravalent, $(Co, 5\,NH_3)_2$ hexavalent, $(Co, 5\,NH_3)_3$ octovalent u. s. w. sei, eine Auffassung, welche er jedoch nicht durch Beweise stützt, und die bekanntlich gar keine Bestätigung unter den zahlreichen Derivaten der Kobaltammoniakverbindungen findet. In einer späteren Arbeit[1]), welche veröffentlicht worden ist, nachdem ich durch zahlreiche Beweise dargethan hatte, dass das fragliche Salz ein Roseosalz ist, erklärt auch Porumbaru dasselbe für ein Roseosalz, ohne auch nur einen einzigen Grund für seine veränderte Anschauung anzuführen, und schreibt ihm die Formel $(Co_2, 10\,NH_3) . 2\,P_2O_7H, 26\,H_2O$ zu. Dass aber auch letztere fehlerhaft ist, geht aus dem oben Erwähnten (Glührückstand, Natrongehalt) sowie aus meinen früheren Versuchen[2]) hervor. Als weiteren Beweis für den Natrongehalt

---

[1]) Compt. rend. **93**, 342.

[2]) Dies. Journ. [2] **23**, 254 f.

kann ich anführen, dass das Salz nicht entsteht bei Anwendung von pyrophosphorsaurem Kali. Mit einer bei 30° gesättigten Lösung von reinem krystallisirten Roseokobaltsulfat erzeugt pyrophosphorsaures Natron sogleich einen amorphen Niederschlag, der sich in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron leicht auflöst, bald aber, besonders beim Schütteln, wieder ganz vollständig in Gestalt des fraglichen krystallinischen Natriumdoppelsalzes erscheint. Pyrophosphorsaures Kali liefert allerdings den amorphen Niederschlag, der sich ebenfalls im Ueberschuss von pyrophosphorsaurem Kali löst; diese Lösung liefert aber weder beim Schütteln noch bei langem Stehen einen krystallinischen Niederschlag. Versetzt man sie aber mit einer Chlornatriumlösung, so scheidet sich das Natriumdoppelsalz beim Schütteln fast sogleich und fast vollständig in gewöhnlicher Gestalt ab.

b. Normales Pyrophosphat, $2(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).3P_2O_7, 12H_2O$.

Wie das vorhergehende ist auch dieses Salz fast gleichzeitig von Porumbaru und mir untersucht worden (siehe a). Porumbaru stellt es dar beim Zersetzen von a mit lauwarmem Wasser; ich erhielt das Salz beim Fällen von Roseosulfat mit der äquivalenten Menge pyrophosphorsauren Natrons, Auswaschen und Umkrystallisiren aus kaltem verdünnten Ammoniak. Ich habe angegeben, dass das Salz leicht an der Luft verwittert. Dies ist unrichtig; aber beim Waschen des umkrystallisirten Salzes mit kaltem Wasser wird es oberflächlich angegriffen und scheint daher nach dem Trocknen verwittert zu sein. Ich habe mich davon überzeugt, dass das umkrystallisirte Salz, welches nur durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit wurde, nicht verwittert und doch dieselbe Zusammensetzung zeigt. In seiner ersten Abhandlung giebt Porumbaru dem Salz die Formel $3(Co, 5NH_3), 2P_2O_7, 8H_2O$, aber in seiner letzten, welche nach meiner Mittheilung veröffentlicht worden ist, hat er auch von diesem Salze seine Auffassung geändert und giebt ihm jetzt, ebenfalls ohne irgend einen Grund für seine ver-

änderte Anschauung zu geben, dieselbe Formel wie ich, nur mit einem anderen Wassergehalt, nämlich

$$2(Co_2, 10NH_3).3P_2O_7, 11H_2O.$$

Ich vermuthe, dass er sein Salz neben Vitriolöl getrocknet hat. Dabei verliert nämlich das völlig lufttrockne Salz mit $16H_2O$ nach neueren Versuchen von mir 7,85 bis 8,08 % Wasser (Rechn. für 6 von $16H_2O$: 7,79), so dass das neben Vitriolöl getrocknete Salz $10H_2O$ hält. Hiermit stimmen auch Porumbaru's Analysen sehr annähernd (gef. 26,1 % NH_3, 18,2 Co, 33,6 P_2O_5; Rechnung: 26,60; 18,47; 33,33). Ich habe ausserdem den Glührückstand des neben Vitriolöl getrockneten Salzes bestimmt und ihn = 56,96, 57,05 % gefunden (Rechn. für Salz mit $10H_2O$ = 56,81).

Roseokobaltoxalat,
$(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).3C_2O_4, 4H_2O$.

Das Salz ist von Gibbs und Genth untersucht, deren Angaben ich völlig bestätigen kann. Ich bemerke nur, dass der Wassergehalt nicht direct bestimmt werden kann: neben Vitriolöl verliert das Salz kein Wasser; bei 100° zersetzt es sich allmählich vollständig. Den Kobaltgehalt fand ich = 17,90, 17,93 % (Rechn. 17,88).

Roseokobaltkobaltidcyanid,
$(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).Co_2Cy_{12}$.

Das Salz wurde sowohl 1) aus reiner angesäuerter Roseochloridlösung als 2) aus solcher, welche durch Kochen einer verdünnten und schwach sauren Chloropurpureochloridlösung erhalten war, dargestellt. Die letztere, welche keine Spur Luteochlorid enthalten kann, wenn das Chloropurpureochlorid zuerst mit salzsaurem Wasser so lange ausgewaschen worden ist, bis das Filtrat mit pyrophosphorsaurem Natron und concentrirtem Ammon nicht mehr gefällt wird, wurde folgendermassen hergestellt. 5 Grm. Chlorpurpureochlorid wurde mit 900 Ccm. Wasser und 10 Ccm. halbverdünnter Salzsäure einige Zeit gekocht. Nach 24 Stunden wurde von etwas ab-

geschiedenem Chloropurpureochlorid abfiltrirt, und die Lösung kalt mit einem geringen Ueberschuss von reinem Kobaltidcyankalium, in 150 Ccm. Wasser gelöst, versetzt. So erhält man das Salz in schön krystallisirtem Zustande und annähernd in der berechneten Menge. In kaltem Wasser ist es fast absolut unlöslich.

In diesem Salze nehmen Gibbs und Genth[1]), Braun[2]) und Christensen[3]) $3H_2O$ an. Nur der letztere bestimmte den Wassergehalt direct. Nach ihm verliert das bei 100° getrocknete Salz bei 150° 6,98 % ($3H_2O$ = 6,99 %). Dies beruht auf einer, freilich sehr verzeihlichen Irrung. Das Salz enthält, wie ich jetzt zeigen will, nur $2H_2O$.

0,4985 Grm. (bei 100° getrocknet, wo das lufttrockne Salz in 24 Stunden 0,2 Proc., in weiteren 24 Stunden nichts verloren hatte) verloren in 24 Stunden bei 150° 0,0345 Grm. = 6,92 Proc., in weiteren 2 Stunden kaum Erkennbares, aber in noch 24 Stunden im Ganzen 8,39 Proc., und bei fortgesetztem Verweilen bei 150° verlor es langsam, aber stetig an Gewicht, so dass es nach 12 Tagen 14,42 Proc. und nach einigen Wochen sogar 29 Proc. verloren hatte, wobei es schwarzblau geworden war. Das Salz verhält sich somit dem Luteokobaltkobaltidcyanid ganz analog: Die Temperatur in L. Meyer's Luftbad variirte in diesem Versuche zwischen 145° und 152°. Hiernach gelang es[4]), das Salz ohne Verlust zu rösten, wobei 0,2112 Grm. Co_3O_4 (= 42,37 Proc.; Rechn. für $2H_2O$ 42,62, für $3H_2O$ 41,62) erhalten wurden, die beim Glühen in Wasserstoff 0,1556 Grm. = 31,21 Proc. Kobalt ergaben (Rechn. für $2H_2O$ 31,30, für $3H_2O$ 30,57).

0,6169 Grm. (nach (2) dargestellt, bei 100° getr.) verloren in einigen Wochen bei 150° 24,5 Proc., ohne dass das Gewicht constant wurde, und ergaben, an der Luft geglüht, 0,2621 Grm. Co_3O_4 (= 42,49 Proc.), welche, zuerst eine Stunde stark geglüht in Wasserstoff unter einer Platte von künstlichem Bimstein, 0,1929 Grm., dann wieder eine Stunde in Wasserstoff sehr stark geglüht, 0,1930 Grm. Co hinterliessen (= 31,28 Proc.).

1,0757 Grm. (nach (1); bei 100° getr.) wurden mit conc. Schwefelsäure in einer schief gestellten Kochflasche (wodurch aller Verspritzung durch die Kohlenoxydentwickelung völlig vorgebeugt wurde) gelinde erwärmt. Nach Verdünnen wurde die Flüssigkeit in einen Tiegel ge-

[1]) Researches, 18.
[2]) Unters.
[3]) Dies. Journ. [2] **23**, 50.
[4]) Vergl. das. [2] **30**, 30.

bracht und zuerst im Wasser-, dann im Sandbade ohne geringsten Verlust eingedampft. Nach schwachen Glühen wurden 0,8859 Grm., nach Befeuchten mit Vitriolöl, Abrauchen desselben und erneutem, lang andauerndem schwachem Glühen 0,8849 Grm. $CoSO_4$ erhalten (= 82,31 Proc.; Rechn. für $2H_2O$ 82,23, für $3H_2O$ 80,31 Proc.).

1,0562 Grm. (nach (2); bei 100° getr.) lieferten auf dieselbe Weise 0,8701 und 0,8700 Grm. $CoSO_4$ (= 82,40 Proc.).

Auch in dem entsprechenden Roseochromkobaltidcyanid hat Christensen geglaubt, den Verlust bei 130° bis 150° zu 3 Mol. Wasser zu bestimmen, aber auch hier ist das Resultat illusorisch. Schon bei 125°—130° verliert das bei 100° getrocknete Salz merkbar an Gewicht. Bei Wägung des Salzes nach je 24stündigem Verweilen bei 125° bis 130° fand ich den gesammten Verlust zu je 0,94; 2,30; 3,67; 4,91; 6,81; 7,88; 8,94; 10,27 Proc.; $2H_2O$ erfordern 4,86, $3H_2O$ 7,28 Proc.; es erhellt aber deutlich, dass der Verlust mit vollständiger Zersetzung verbunden ist. Eine Bestimmung der Bestandtheile, welche so einfach und sicher war, dass mit Sicherheit darauf gebaut werden konnte, habe ich nicht auffinden können. Dagegen lieferte Roseochromferridcyanid constant 42,51 bis 42,53 Proc. Chrom- + Eisenoxyd (Rechn. für $2H_2O$: 42,58, für $3H_2O$: 41,57). Um die Fehlerquellen, welche die leicht zersetzbaren und schwierig in reinem Zustande darstellbaren Roseochromsalze in den Präparaten einführen könnten, zu vermeiden, sind die beiden letztgenannten Verbindungen dargestellt aus einer beim Kochen von angesäuerter Chloropurpureochloridlösung erhaltenen Roseochloridlösung. Man erhitzt dazu 5 Grm. Chloropurpureochromchlorid mit 200 Ccm. Wasser und 5 Ccm. halbverdünnter Salzsäure schnell bis zum vollen Kochen, lässt dasselbe 3 bis 4 Minuten andauern, filtrirt nach 24 Stunden von etwas abgeschiedenem Chloropurpureochlorid und versetzt die kalte Roseochloridlösung, die nur noch sehr wenig Chloropurpureochlorid enthält, welch' letzteres nicht durch die Cyandoppelsalze gefällt wird, mit 1 Mol. reinem Ferrid- oder Kobaltidcyankalium, je in 150 Ccm. Wasser gelöst. Die ausgezeichnet schön krystallinischen Niederschläge (das Kobaltsalz orangechamois, das Eisensalz gelbbraun ge-

färbt) werden mit kaltem Wasser, worin sie in dieser Gestalt fast ganz unlöslich sind, gewaschen.

Auch das Roseochromchromidcyanid, welches in lufttrocknem Zustande neben Vitriolöl in 48 Stunden kein Wasser abgab, verlor in 3 bis 4 Wochen bei 100° allmählich und ganz gleichmässig über 10 Proc. an Gewicht. Bei anfangs sehr vorsichtigem Erhitzen und schliesslichem sehr starken Glühen lieferte das lufttrockne so 42,17, und, nach Befeuchten des Rückstandes mit Salpetersäure, Eintrocknen und Glühen, 42,04 Proc. Chromoxyd (Rechn. für $2H_2O$ 42,03; für $3H_2O$ 41,02). Das Salz war wie die beiden vorhergehenden dargestellt, nur ist es hier nothwendig, bevor die Chromidcyankaliumlösung zugesetzt wird, die saure Lösung fast ganz vollständig mit Natron zu neutralisiren, sowie auch den beim Umrühren des Gemisches erscheinenden, ungemein schön krystallinischen Niederschlag sofort abzufiltriren, weil das sich nicht sofort abscheidende Salz in der verdünnten Lösung sich sehr bald zersetzt. Die Ausbeute wird dadurch gering, das Salz aber reiner und weit schöner als gewöhnlich.

Ich füge nur noch hinzu, dass Roseorhodiumkobaltidcyanid, welches ich später beschreiben will, im Verlauf einiger Tage bei 100° genau 2 Mol. Wasser verliert (Gef. 4,39; Rechn. 4,28 Proc.), und dass ich darauf das Salz 7 Tage auf 100° erhitzt habe, ohne dass es im Geringsten an Gewicht verloren hat, wie es auch die, 2 Mol. Wasser entsprechende Menge Rhodium + Kobalt ergab.

Aus dieser eingehenden Untersuchung geht, wenn man sie mit den Resultaten meiner früheren Arbeiten über Chloro-, Bromo-, Jodo- und Nitratopurpureosalze zusammenhält, zuerst unzweifelhaft die Eigenthümlichkeit der Roseosalze hervor. Dann hat es sich gezeigt, dass dieselben immer wenigstens 2 Mol. Wasser enthalten, welche sie nicht abgeben können ohne dabei entweder völlig zersetzt zu werden oder in Purpureosalze überzugehen. Endlich wird eine Vergleichung der Roseokobaltsalze mit den Luteochromsalzen (denen die Luteokobaltsalze in allen Stücken entsprechen) eine solche

Aehnlichkeit der zwei Salzreihen zeigen, dass denselben nothwendig eine gleichartige Constitution zugeschrieben werden muss, so wie ich es kürzlich[1]) ausführlicher entwickelte.

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt zu Kopenhagen, den 3. Januar 1885.

Ueber die Thiophosphorsäuren;

von

Dr. C. Kubierschky.

Schon oft ist darauf hingedeutet worden, wie sehr die Elemente Schwefel und Sauerstoff sich in Verbindungen analog verhalten. Vielfältige und scharfe Analogieen liessen sich erkennen bei Vergleichung der Zusammensetzung der Sulfide einerseits und der Oxyde andererseits. Schon geringer sind die gegenseitigen Beziehungen zwischen den Sauerstoffsäuren und den Thiosäuren. Die Reihe der sowohl im freien Zustande wie in ihren Verbindungen sehr wohl charakterisirten und bekannten Sauerstoffsäuren ist bereits eine überaus grosse; deren Studium ist zu einem fast vollständigen Abschluss gelangt, während die Untersuchung entsprechender Thiosäuren, hauptsächlich wegen ihrer im Gegensatz zu den Sauerstoffsäuren viel grösseren Zersetzlichkeit weit zurückgeblieben ist. Noch geringer ist unsere bisherige Kenntniss derjenigen Säuren oder Salze, deren Sauerstoff nur zum Theil durch Schwefel vertreten ist, Säuren uud Salze also, die sich in einer Gestalt sowohl als Oxy- wie als Thioverbindungen kennzeichnen. Abgesehen von einer Anzahl hierher gehöriger organischer Säuren und Säurederivate, ferner einer Anzahl von unorganischen Säuren abgeleiteter Aethersäuren und Aether sind wohl nur zu nennen: die Thioschwefelsäure (früher unterschwefelige Säure) und deren Salze,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 409.

die von Nilson[1]) beschriebenen thioarsensauren Salze und die Thiomolybdate Gerhard Krüss'[2]); ferner die Salze der verschiedenen thiophosphorigen Säuren, die Lemoine[3]) durch Einwirkung von P_2S_3 auf KOH, NaOH, NaSH und NH_4SH erhalten hat; ferner gehören hierher die Thiophosphorsäuren, über die bereits einige Arbeiten veröffentlicht sind, und von denen doch, abgesehen von organischen Abkömmlingen, erst eine: die Monothiophosphorsäure in ihrem Natriumsalz bekannt geworden ist: $Na_3PSO_3 + 12H_2O$ von Wurtz.[4])

Die frühesten Angaben über Thiophosphate rühren her von Berzelius[5]) einerseits und von Rose[6]) andererseits. Ersterer stellte eine Reihe wenig charakteristischer Verbindungen von Metallen mit Phosphor und Schwefel dar durch Zusammenschmelzen von Schwefelmetallen mit Schwefelphosphor; auch beobachtete er, dass sich P_2S_5 in Alkalien auflöse; was bei dieser Lösung aber vor sich geht, stellte er nicht fest. Rose erhielt durch Ueberleiten von PH_3 über erhitztes K_2S_7, bezw. K_2S Verbindungen von K, P und S, von denen die erste nach seiner Analyse fast der Formel K_3PS_4, also einem Tetrathiophosphat, entspricht.

Rose's Analyse.		Berechn. auf K_3PS_4.
K	= 42,93	42,39
S	= 48,47	46,38
P	= 8,60	11,23

Beide, sowohl Rose wie Berzelius, sprechen sich dahin aus, dass in wässriger Lösung kein Thiophosphat Bestand haben könne.

Später wies Wurtz[7]) nach, dass sehr wohl ein Sulfo-(Thio)phosphat sich in wässriger Lösung erhalten und rein daraus darstellen liesse. Durch Behandeln von Natronlauge

[1]) Dies. Journ. [2] 14, 167.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 205, 1. — Ber. Berl. chem. Ges. 1883, S. 2044; das. 1884, S. 1769.
[3]) Compt. rend. 93, 480; das. 98, 45.
[4]) Wurtz, Ann. chim. phys. [3] 20, 443.
[5]) Pogg. Ann. 7, 158. — Ann. Chem. Pharm. 46, 129 u. 251.
[6]) Pogg. Ann. 24, 312.
[7]) Ann. chim. phys. [3] 20, 443.

mit Thiophosphorylchlorid erhielt er ein Salz von der Formel $Na_3PSO_3 + 12H_2O$ in guten Krystallen, also ein Monothiophosphat, ein Phosphat, in welchem ein Sauerstoffatom durch Schwefel vertreten ist.

Die der Wurtz'schen Säure entsprechende Aethersäure stellte dann Cloëz[1]) einmal in der Weise dar, dass er P_2S_5 mit C_2H_5OH behandelte, das andere Mal $PSCl_3$ mit alkoholischem Kali bezw. Natron zersetzte.

Weiter auf diesem Wege gingen Carius[2]) und Kovalevsky[3]), indem dieselben eine ganze Reihe Aether, Aethersäuren und äthersaure Salze nicht nur der Monothiophosphorsäure, sondern auch der Di-, Tri- und Tetrathiophosphorsäure darstellten.

Cheorier[4]) untersuchte die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, sowie auf Gemische von diesen mit Aetznatron.

Die Darstellung neuer Thiophosphorsäuren bezw. anorganischer Thiophosphate wurde seit der Entdeckung von Wurtz nicht mehr ausgeführt oder angestrebt, obgleich Verschiedenes geeignet sein konnte, zu deren Studium anzureizen. Gerade die zuletzt angeführten Arbeiten, bei denen es sich zumeist um die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Alkohole handelt, mussten darauf zurückweisen, die Einwirkung desselben Körpers auf Alkalien, deren Analoga die Alkohole doch unbestritten sind, zu prüfen.

Ich selbst habe nun diese Prüfung unternommen, in der Hoffnung, dass sich bei der Auflösung von Fünffachschwefelphosphor in Schwefelalkalien vielleicht Alkaliperthiophosphat bilden möchte, und dieses auf irgend eine Weise sich in das bekannte Monothiophosphat oder auch in ein anderes, neues Thiophosphat mit mehr Schwefel sich zurückführen lassen möchte. Meine Versuche erstreckten sich in erster Linie auf Alkalihydrosulfide und Sulfide, ferner auf Calcium- und

---

1) Compt. rend. 24, 388.
2) Ann. Chem. Pharm. 112, 190; das. 119, 289.
3) Das. 119, 303.
4) Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 418.

Bariumhydrosulfid und endlich auf Magnesiumhydrosulfid, ausserdem aber auch auf Alkalien direct. Die Einwirkung des Fünffachschwefelphosphors[1]) ist glatt und der des Schwefels ganz ähnlich. Sie findet jedesmal unter einer bedeutenden Erwärmung statt. Die Lösungen enthalten in allen Fällen Thiophosphate, und zwar je nach der Höhe der Temperatur, bei welcher sich die Reaction vollzieht, solche mit mehr oder mit weniger Schwefel. Vorzugsweise bilden sich die Dithiophosphate. Am geeignetsten für die Versuche erwiesen sich die Natriumverbindungen: Hydroxyd, Hydrosulfid und Sulfid, wobei sowohl Mono-, wie Di- und Trithiophosphat in Lösung nachgewiesen, die ersten beiden auch in reinem Zustande erhalten werden konnten. Die entsprechenden Ammoniumverbindungen ergaben, auf dieselbe Weise in Wasser mit Phosphorpentasulfid behandelt, Lösungen, in denen sich ebenfalls in verschiedenen Fällen Mono-, Di- und Trithiophosphorsäure nachweisen liess. Von den gebildeten Verbindungen konnte jedoch nur das normale Dithiophosphat krystallisirt erhalten werden, während sich das Trithiophosphat als zu leicht zersetzlich erwies und das Monothiophosphat so leicht löslich war, dass eine Abscheidung in fester Form nicht gelang. Noch weniger zugänglich erwiesen sich die Kaliumverbindungen, von denen keine in festem Zustande erhalten werden konnten, da sie alle zu leicht löslich sind.

Aus Schwefelcalcium mit Phosphorpentasulfid liess sich krystallisirtes Dithiophosphat erhalten. Magnesiumhydrosulfid und Bariumhydrosulfid ergaben beide keine genügenden Resultate, insofern als ersteres wohl auch Thiophosphate bildet, diese sich aber nicht ohne Zersetzung isoliren lassen, letzteres aber beim Behandeln mit Phosphorpentasulfid sofort einen festen Körper abscheidet, in welchem sich eine bestimmte chemische Verbindung nicht nachweisen lässt.

---

[1]) Ich bediente mich bei der Darstellung der Thiophosphate stets eines käuflichen Pentasulfids, das mancherlei Unreinigkeiten enthielt, neben einem Ueberschuss von Schwefel, namentlich Eisen und Arsen. Keine derselben gingen in Lösung, sondern blieben allemal in Gestalt eines schwarzen Schlammes zurück, von dem die überstehenden Flüssigkeiten durch Filtration leicht zu trennen waren.

Die Monothiophosphorsäure.

Das Natriumsalz der Monothiophosphorsäure ist, wie schon erwähnt, von Wurtz dargestellt und mit seinen Reactionen beschrieben worden. Derselbe erhielt es durch Behandeln einer mässig concentrirten Natronlauge mit Phosphorschwefelchlorid ($PSCl_3$). Mir ist es gelungen, dieselbe Verbindung dadurch zu gewinnen, dass ich in mässig concentrirte Natronlauge allmählich gepulverten Fünffachschwefelphosphor (im Verhältniss von $6 NaOH + P_2S_5$) eintrug. Die Heftigkeit der Reaction nimmt gegen das Ende hin bedeutend zu, namentlich wenn sich die Temperatur zu sehr erhöht, weshalb es sich empfiehlt, während der Reaction mit kaltem Wasser zu kühlen. Es bildet sich dann zuerst vorzugsweise Dithiophosphat, etwa nach folgender Gleichung:

$$6 NaOH + P_2S_5 = 2 Na_3PS_2O_2 + H_2S + 2 H_2O.$$

Der hier auftretende Schwefelwasserstoff bildet mit dem überschüssigen Natron Schwefelnatrium, welches seinerseits mit dem Fünffachschwefelphosphor viel leichter als Aetznatron in Gegenwirkung tritt. — Bei der Reaction scheinen sich nicht nur Thiophosphate des Natriums, sondern auch Polysulfide desselben zu bilden, was jedenfalls von etwas dem Fünffachschwefelphosphor überschüssig beigemengtem Schwefel herrührt. Diese Polysulfide sind es auch jedenfalls, welche der Flüssigkeit einen mehr oder minder dunkelgelben Ton ertheilen. Um dieselben von ersteren zu trennen, versetzt man die erhaltene Lösung, nachdem sie ganz erkaltet, mit absolutem Alkohol[1]), wobei die Thiophosphate fast vollständig herausfallen, die Sulfide dagegen gelöst bleiben. Das Salzgemisch wird noch einige Male mit Alkohol gewaschen, dann bald wieder in Wasser aufgelöst und die Lösung längere Zeit auf einer Temperatur von 90° erhalten; dabei findet eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt, und die Lösung enthält schliesslich fast nur Monothio-

[1]) Manchmal tritt bei dieser Fällung mit Alkohol ein gewürzhafter Geruch auf, der jedenfalls von der Bildung von Aethern herrührt, die auch Carius (Ann. Chem. Pharm. 112, 190) beschrieben hat.

phosphat, welches auch bei gehörigem Eindampfen und Erkaltenlassen in dünnen sechsseitigen Blättchen herauskrystallisirt. Das Erhitzen bis zum Siedepunkte ist zu vermeiden, da sich sonst das Monothiophosphat theilweise weiter in Phosphat zersetzt.

Monothiophosphate.

Natriummonothiophosphat: $Na_3PSO_3 + 12H_2O$. Die Beschreibung und Darstellung des Salzes findet sich bereits bei Wurtz, sowie in Vorstehendem angegeben. Noch hinzuzufügen wäre, dass sein Schmelzpunkt bei 60° liegt und es leicht übersättigte Lösungen bildet. Die Analyse des auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Salzes ergab folgende Resultate:

Analyse:

1) 0,8900 Grm. des Salzes wurden bei niederer Temperatur in Wasser aufgelöst, mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt und durch einen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd unter gleichzeitigem Erhitzen oxydirt.[1]) Dabei bildet sich glatt Natrium- bezw. Ammoniumphosphat und Sulfat. Die Lösung wurde darauf mit HCl übersättigt, die Schwefelsäure als $BaSO_4$ ausgefällt; es ergaben sich 0,5276 Grm. $BaSO_4$, entspr. 8,12 % S; das überschüssig zugesetzte $BaCl_2$ wurde durch H_2SO_4 entfernt und darauf die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Dieses betrug 0,2500 Grm., entspr. 7,91 % P.

2) 0,7076 Grm. des Salzes wurden mit CuO geglüht, wobei 0,3890 Grm. H_2O entwichen, entspr. 54.97 % H_2O.

---

[1]) Bei dieser, sowie den folgenden Analysen wurde Wasserstoffsuperoxyd als sehr bequem anzuwendendes Oxydationsmittel benutzt. Die Zuverlässigkeit seiner Wirkung wurde auch durch Behandlung anderer Schwefelverbindungen, wie der Alkalipolysulfide constatirt. Das käufliche Präparat enthält manchmal kleine Mengen von Schwefelsäure oder auch Chlornatrium; man darf daher nicht verfehlen, falls man solches anwendet, vorher auf seine Reinheit oder wenigstens die Abwesenheit von der Untersuchung schädlichen Stoffen zu prüfen. Ob man genügend H_2O_2 zugesetzt habe, erkennt man leicht daran, dass die Flüssigkeit farblos wird und bleibt. Sollte Gelbfärbung eintreten, so muss unverzüglich mehr von dem Oxydationsmittel hinzugefügt werden, noch ehe eine Abscheidung von Schwefel stattfindet.

	Gefunden. 1.	2.	Berechnet.
S =	8,12	—	8,08
P =	7,91	—	7,83
H_2O =	—	54,97	54,54

Kaliummonothiophosphat und Ammoniummonothiophosphat bilden sich in ähnlicher Weise wie das Natriumsalz, jedoch ist man nicht im Stande[1]), dieselben in fester Form zu erhalten. Bei der fortgesetzten Behandlung der Lösungen mit absolutem Alkohol schieden sich immer nur ölige Flüssigkeiten ab, in denen sowohl qualitativ wie quantitativ das Vorhandensein eines Monothiophosphates nachgewiesen werden konnte, aus denen sich jedoch auch bei erniedrigter Temperatur kein fester Körper ausschied.

Magnesiummonothiophosphat: $Mg_3P_2S_2O_6 + 20H_2O$. Abgewogene Mengen Magnesiumsulfat und Natriummonothiophosphat (Verhältniss 3 Mol. zu 2 Mol.) wurden einzeln in kaltem Wasser gelöst und die Lösungen gemischt; alsbald schied sich ein weisses Krystallpulver aus, das mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Porzellan rasch getrocknet wurde. Dasselbe erwies sich bei der Untersuchung als normales Magnesiummonothiophosphat.

Analyse:

1) 0,4650 Grm. des Salzes wurden auf die oben beschriebene Weise oxydirt; dabei tritt an Stelle des Thiophosphats ein Gemenge von Ammoniummagnesiumphosphat und Magnesiumphosphat; um nur ersteres zu erhalten, versetzt man das Ganze bis zur vollkommenen Lösung mit HCl und fällt dann auf's Neue mit Ammoniak und Magnesiamischung. Der erhaltene Niederschlag geglüht, gab in vorliegendem Falle 0,1476 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 8,80 % P.

2) 0,8856 Grm. in ganz gleicher Weise behandelt, gaben 0,2842 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 8,93 % P.

3) 1,0506 Grm. wurden für's Erste ebenso wie in 1) behandelt, jedoch die dann mit HCl erhaltene Lösung mit einem Ueberschusse von Ammoniak und Natriumphosphat gefällt. Der Niederschlag geglüht gab 0,4616 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 9,48 % Mg.

4) 0,9676 Grm. gaben in ganz derselben Weise 0,4226 Grm $Mg_2P_2O_7$, entspr. 9,42 % Mg. Die von dem Ammoniummagnesiumphosphat abfiltrirte Lösung wurde stark mit HCl übersättigt und die

[1]) Wurtz konnte ebenfalls das Kaliumsalz nicht isoliren.

Schwefelsäure als $BaSO_4$ ausgefällt. Es wurden erhalten 0,6792 Grm. $BaSO_4$, entspr. 9,62 % S.

5) 0,5 Grm. mit CuO geglüht gaben 0,2754 Grm. H_2O, entspr. 55,08 %.

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.	4.	5.
P	= 9,48	8,80	8,93	—	—	—
Mg	= 11,01	—	—	9,48	9,42	—
S	= 9,78	—	—	—	9,62	—
H_2O	= 55,04	—	—	—	—	55,08

Ammoniummagnesiummonothiophosphat: $MgNH_4PSO_3 + 9H_2O$. Eine beliebige Quantität Natriummonothiophosphat wird in kaltem Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Ammoniak und Magnesiamischung versetzt. Allmählich scheidet sich das Doppelsalz, manchmal in prächtig sternförmig gruppirten Nädelchen aus. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete Salz war folgendermaassen zusammengesetzt.

Analyse:

1) 0,9306 Grm. wurden in genau derselben Weise behandelt, wie in der vorigen Analyse unter 1) angegeben. Man erhielt 0,8211 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 9,61 % P.

2) 1,1210 Grm. gaben in gleicher Weise 0,3762 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 9,35 % P.

3) 1,3824 Grm. gaben bei einer ähnlichen Behandlung wie in 4) der vorigen Analyse 0,4926 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,69 % Mg und 1,0084 Grm. $BaSO_4$, entspr. 10,01 % S.

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.
P	= 9,84	9,61	9,35	—
Mg	= 7,62	—	—	7,69
S	= 10,16	—	—	10,01

Die Dithiophosphorsäure.

Diese, sowie deren Salze sind bisher unbekannt gewesen, abgesehen von einigen wenig untersuchten äthersauren Salzen. Mir gelang es, normale Dithiophosphate in ganz ähnlicher Weise zu erhalten, wie oben bei der Darstellung der Monothiophosphate beschrieben wurde, nämlich durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf

Alkalien, Schwefelalkalien bezw. Erdalkalien, Erdalkalienhydrosulfide und Magnesiumhydrosulfid. Am besten charakterisirt erwies sich auch hier wieder das Natriumsalz, das man verhältnissmässig leicht ganz rein erhalten kann. Die Darstellung geschieht wieder durch Auflösen von Phosphorpentasulfid in Natron- oder Schwefelnatriumlösung. Die Umstände und Bedingungen dabei sind schon angegeben; auch dass sich vorzugsweise Dithiophosphat bildet. Nur vorzugsweise, denn nebenbei bildet sich bei mittlerer Temperatur noch Trithiophosphat, das nachher bei der Behandlung mit Alkohol mit aus der Lösung herausfällt. Dieses mit Alkohol gefällte und gewaschene, aus einem Gemenge von Natriumdithiophosphat und Trithiophosphat bestehende Salzgemenge löst man, ohne es erst zu trocknen, bald wieder in Wasser auf und erwärmt die Lösung einige Zeit gelinde (bis 50°—55°), bis dieselbe kein Trithiophosphat mehr enthält. Die Abwesenheit des Trithiophosphats erkennt man am besten daran, dass eine Probe der Lösung mit Kobaltsulfat nicht mehr eine gelbe oder braune Färbung, sondern eine grüne giebt. Sobald der Uebergang aus Trithiophosphat in Dithiophosphat beendet ist, beginnt auch langsam die Umwandlung in Monothiophosphat; ob sich also etwa schon etwas von diesem gebildet hat, erkennt man daran, dass eine Probe der Lösung mit Chlorcalciumlösung eine Trübung giebt, da nämlich das Calciummonothiophosphat durchaus unlöslich, das Dithiophosphat aber leicht löslich ist. Die Lösung, von der man sich überzeugt hat, dass sie hauptsächlich Dithiophosphat enthält, lässt man erkalten und fällt wieder mit Alkohol. Der Niederschlag ist fast reines Natriumdithiophosphat. Löst man ihn in möglichst wenig Wasser unter gelindem Erwärmen (nicht über 40°) auf und lässt die Lösung erkalten, so krystallisirt die reine Verbindung bei genügender Abkühlung in schönen, farblosen, sechsseitigprismatisch ausgebildeten Krystallen heraus. Ein kleiner Zusatz von Alkohol zu dem Wasser, aus dem man das Salz umkrystallisirt, ist von Vortheil, insofern, als derselbe die grosse Löslichkeit des letzteren etwas abschwächt. Bewerkstelligt man das Umkrystallisiren innerhalb einer kurzen

Zeit, so schiesst das Salz in feinen, glänzenden Nadeln an, die eine Längenausdehnung bis zu mehr als 2 Cm. haben. Bedient man sich zur Darstellung anfangs statt des Natriumhydrats des Hydrosulfids, so gelangt man doch bei Innehaltung der angegebenen Maassregeln zu demselben Resultate.

Dithiophosphate.

Natriumdithiophosphat: $Na_3PS_2O_2 + 11H_2O$. Die Darstellung, sowie äussere Erscheinung desselben wurde soeben beschrieben; noch hinzufügen will ich, dass es bereits bei 45°—46° schmilzt und noch leichter als das Monothiophosphat übersättigte Lösungen bildet. Bei wenig höherer als der Zimmertemperatur zersetzt sich das Salz allmählich unter Abscheidung von Schwefel, indem es dabei in Monothiophosphat, bezw. Phosphat übergeht. Während also in Lösung dieselbe Umwandlung hauptsächlich unter Schwefelwasserstoffbildung vor sich geht, tritt hier der Sauerstoff der Luft direct an Stelle des Schwefels, welcher als solcher abgeschieden wird. — Die nachstehenden Analysen stammen von verschiedenen Proben.

Analyse:

1) 0,5358 Grm. wurden unter Zusatz von H_2SO_4 stark mit Wasser gekocht, und zwar bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs. Nachher wurde Ferrichlorid im Ueberschuss hinzugefügt und die Phosphorsäure mit Eisenoxyd auf die bekannte Weise gefällt. Das im Filtrat befindliche Natriumsulfat wurde bestimmt. Es betrug 0,2972 Grm., entspr. 17,96 % Na.

2) 1,5432 Grm. wurden mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, die gebildete Schwefelsäure gab 1,8436 Grm. $BaSO_4$, entspr. 16,40 % S.

3) 1,2130 Grm. gaben in gleicher Weise 1,4360 Grm. $BaSO_4$, entspr. 16,26 % S und 0,3420 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,87 % P.

4) 0,7304 Grm. des Salzes lieferten in gleicher Weise 0,8766 Grm. $BaSO_4$, entspr. 16,46 % S und 0,2070 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,88 % P.

5) 0,5058 Grm. mit CuO geglüht gaben 0,2504 Grm. H_2O, entspr. 49,49 %.

Berechnet.		Gefunden. 1.	2.	3.	4.	5.
Na	= 17,51	17,96	—	—	—	—
S	= 16,24	—	16,40	16,26	16,46	—
P	= 7,87	—	—	7,87	7,88	—
H_2O	= 50,25	—	—	—	—	49,49

Kaliumdithiophosphat: konnte eben so wenig wie Monothiophosphat in krystallisirtem Zustande erhalten werden, da es wenigstens eben so leicht löslich wie letzteres ist, und seine Lösung noch leichter zersetzlich ist.

Ammoniumdithiophosphat: $(NH_4)_3PS_2O_2+2H_2O$. Ammoniakflüssigkeit (etwa 6—7 proc.) wurde unter Vermeidung zu hoher Temperatur so lange mit gepulvertem Fünffachschwefelphosphor versetzt, als noch eine merkliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff statthatte. Die etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde soweit mit Alkohol gemischt, dass sie eben noch klar blieb, und dann mit letzterem überschichtet, worauf nach einiger Zeit das Dithiophosphat in farblosen feinen Nadeln herauskrystallisirte. Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle etwas, und zwar unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel.

Analyse:

0,7696 Grm. des mit Fliesspapier rasch abgetrockneten Salzes wurden auf die bekannte Weise mit H_2O_2 oxydirt. Aus der Lösung erhielt ich 1,6274 Grm. $BaSO_4$, entspr. 29,04 % S. und 0,4064 Grm. $Mg_2P_2P_7$, entspr. 14,75 % P.

		Berechnet.	Gefunden.
P	=	14,28	14,75
S	=	29,49	29,04

Bariumdithiophosphat: $Ba_3P_2S_4O_4 + 8H_2O$. Vermischt man die Lösungen von Bariumchlorid und Natriumdithiophosphat, so fällt sofort Bariumdithiophosphat in Gestalt eines weissen Niederschlages heraus. Derselbe nimmt bald einen entschiedenen, namentlich beim Schütteln der Flüssigkeit recht sichtbaren Seideglanz an, welcher jedenfalls davon herrührt, dass der Niederschlag in einen krystallinischen Zustand übergeht. Nach dem Trocknen verliert er jeden Glanz vollkommen, auch ist durch's Mikroskop an demselben weder im feuchten noch im trocknen Zustande irgend welche Form zu erkennen. — Die verschiedenen untersuchten Proben stammen wiederum aus verschiedenen Darstellungen.

Analyse:

1) 1,3026 Grm. des Salzes wurden in ammoniakalischem Wasser aufgeschlämmt und mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt. Nachher wurde mit HCl angesäuert und noch ein Ueberschuss von H_2SO_4 hinzugefügt. Der Niederschlag von $BaSO_4$ wog 1,1334 Grm., entspr. 51,11 % Ba. Von derselben Probe wurden noch 0,3572 Grm. $Mg_2P_2O_7$ erhalten, entspr. 7,63 % P.

2) 1,3300 Grm. gaben in derselben Weise 1,1560 Grm. $BaSO_4$, entspr. 51,11 % Ba, und 0,3676 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,70 % P.

3) 1,3566 Grm. wurden erst oxydirt, dann mit HCl angesäuert und ein Ueberschuss von $BaCl_2$ hinzugefügt. Der Niederschlag von $BaSO_4$ betrug 1,4094 Grm., entspr. 14,27 % S. Nach Wegschaffung des überschüssigen Bariums wurde die Phosphorsäure bestimmt. Es ergaben sich 0,3795 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,79 % P.

4) 1,2354 Grm. gaben in gleicher Weise: 1,4478 Grm. $BaSO_4$, entspr. 16,08 % S.

5) 0,8636 Grm. mit CuO geglüht gaben 0,1572 Grm. H_2O, entspr. 18,20 %.

	Berechnet	Gefunden.				
		1.	2.	3.	4.	5.
Ba =	50,80	51,11	51,11	—	—	—
S =	15,82	—	—	14,27	16,08	—
P =	7,66	7,63	7,70	7,79	—	—
H_2O =	17,80	—	—	—	—	18,20

Calciumdithiophosphat. Beim Eintragen von Phosphorpentasulfid in Calciumhydrosulfidlösung bildet sich ebenfalls vorzugsweise Dithiophosphat. Durch rasches Verdunsten der Lösung konnte dasselbe auch wohl in farblosen Nadeln krystallisirt erhalten werden, jedoch ist das Salz von einer solch' grossen Zersetzlichkeit, dass sich keine Analyse davon machen liess. Auch durch Fällen mit Alkohol kam man zu keinem Resultat, da dieser die Lösung zersetzt.

Magnesiumdithiophosphat ist leicht löslich; es bildet sich auf dieselbe Weise wie das entsprechende Calciumsalz, ist aber noch unbeständiger wie dieses.

Magnesiumammoniumdithiophosphat:

$$MgNH_4PS_2O_2 + 6\,H_2O$$

erhält man leicht in ganz derselben Weise wie das entsprechende Monothiosalz. Auch äusserlich ähnelt es demselben vollkommen.

Analyse:

1) 1,0466 Grm. wurden in bekannter Weise oxydirt, die Flüssigkeit dann angesäuert und das Magnesium gefällt. Man erhielt 0,4210 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 8,68 % Mg; ausserdem ergaben sich 1,7222 Grm. $BaSO_4$, entspr. 22,58 % S.

2) 0,9804 Grm. gaben in eben derselben Weise 0,3966 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 8,72 % Mg, und 1,5984 Grm. $BaSO_4$, entspr. 22,37 % S.

3) 1,1264 Grm. wurden gelöst mit HCl, nachdem sie vorher mit H_2O_2 oxydirt waren und dann mit überschüssigem Ammoniak und Magnesiamischung versetzt. Die erhaltenen 0,4399 Grm. $Mg_2P_2O_7$ entsprachen 10,88 % P.

		Berechnet.	Gefunden.		
			1.	2.	3.
Mg	=	8,66	8,68	8,72	—
S	=	23,10	22,58	22,37	—
P	=	11,18	—	—	10,88

Die Trithiophosphorsäure.

Wenn es mir auch nicht gelungen ist, ein Trithiophosphat ganz rein zu isoliren, so glaube ich doch annehmen zu dürfen, dass sich ein solches ebenfalls bei Behandlung von NaSH mit P_2S_5 bildet. Bewerkstelligte ich nämlich die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Natriumhydrosulfid bei einer Temperatur von nicht über 20°, erwärmte dann die Lösung vorsichtig bis auf etwa 25°, versetzte sie dann so lange mit Alkohol, dass sie eben noch klar blieb, und liess das Ganze erkalten, so schieden sich harte, anscheinend homogene Krystalle aus. Ihre Analyse ergab folgende Resultate:

1) 1,0284 Grm. ergaben nach der gewöhnlichen Methode 1,5416 Grm. $BaSO_4$, entspr. 20,59 % S, und 0,2880 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,82 % P.

2) 0,6532 Grm. mit CuO geglüht gaben 0,3172 Grm. H_2O, entspr. 48,56 %.

Das Verhalten der Lösung zeigte an, dass kaum andere Körper als Thiophosphate gegenwärtig waren. Da der Procentgehalt des untersuchten Stoffes an Phosphor gleich ist dem des Natriumdithiophosphats, so folgt, dass der isomorph beigemischte Körper eben denselben Phosphorgehalt haben musste, während dessen Schwefelgehalt ein höherer sein

musste. Berechnet man nach diesen Betrachtungen den isomorph beigemischten Bestandtheil als Natriumtrithiophosphat, so zeigt sich, dass die berechneten Procentzahlen mit den gefundenen gut übereinstimmen.

	Berechnet auf $(Na_3PS_2O_2 + 11H_2O) + (Na_3PS_3O + 10H_2O)$		Berechnet auf $\begin{cases} 52{,}73\%\ Na_3PS_3O + 10H_2O \\ 47{,}27\%\ Na_3PS_2O_2 + 11H_2O \end{cases}$
S =	20,59	20,36	20,58
P =	7,82	7,88	7,89
H_2O =	48,56	48,09	48,20

Reactionen der Thiophosphorsäuren.

In möglichster Kürze will ich noch auf das Verhalten der Thiophosphate gegen Reagentien eingehen. Dasjenige der Monothiophosphate ist zum Theil schon von Wurtz angegeben; das der Dithiophosphate unterscheidet sich in Manchem wesentlich von jenem. Zur Untersuchung der Reactionen der Trithiophosphate wurde aus einer Lösung von Di-Trithiophosphat das erstere fortgeschafft, was leicht durch Zusatz eines löslichen Strontiumsalzes gelang; Strontiumdithiophosphat ist unlöslich, das Trithiophosphat löslich.

Bei Zusatz von Säuren werden alle Thiophosphate leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt, zum Theil findet dabei eine Ausscheidung von Schwefel statt, was beim Monothiophosphat auch bereits Michaëlis[1]) bemerkt hat.

Die Monothiophosphate geben mit löslichen Calcium-, Barium- und Strontium-Salzen weisse, voluminöse Niederschläge, die Dithiophosphate nur mit Barium- und Strontium-Salzen weisse, schön seideglänzende Niederschläge, die mit den entsprechenden Thiosulfaten grosse Aehnlichkeit haben; mit Calciumsalzen entsteht kein Niederschlag. Trithiophosphat giebt mit Calcium- und Strontium-Salzen keinen Niederschlag, mit Bariumsalz einen ähnlichen wie Dithiophosphat.

Mit Cadmium- Kupfer-, Silber- und Quecksilberoxydulsalzen geben alle Thiophosphate Niederschläge, die ausser denen des Cadmiums mehr oder weniger gefärbt sind und sich alle mehr oder weniger zersetzen. Die Zersetzung findet

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1872, S. 5.

theils sofort, theils nach kürzerem oder längerem Stehen, immer aber schnell beim Kochen statt, und zwar stets unter Bildung des entsprechenden Schwefelmetalls.

Wenig Quecksilberchlorid giebt mit Thiophosphaten gelbe bis braunrothe Niederschläge, die beim Kochen in schwarzes Schwefelquecksilber übergehen. Viel Sublimat dagegen verursacht eine weisse Fällung, welche sich beim Kochen nicht verändert.[1])

Schwefelsaures Manganoxydul giebt mit Monothiophosphat einen weissen Niederschlag. Ein geringer Zusatz von ersterem zu Dithiophosphat erzeugt eine grüne Färbung, die beim Schütteln der Flüssigkeit mit Luft dunkler wird. Ein weiterer Zusatz giebt einen dunkelgrünen Niederschlag, der beim Stehen allmählich weiss wird, bei erneutem Schütteln mit Luft wieder grün, beim Stehen wieder weiss. Die Erscheinung lässt sich mehrmals hinter einander hervorrufen.

Eisenoxydulsalz giebt mit Dithiophosphat keine, mit Monothiophosphat eine schmutzig-graugrüne Fällung. Wenig Eisenoxydsalz giebt mit allen drei Thiophosphaten mehr oder weniger intensiv rothe Flüssigkeiten; beim Kochen findet stets eine Abscheidung von FeS statt. Viel Eisenchlorid giebt nur mit Monothiophosphat einen dunkel rothbraunen Niederschlag, mit Di- und Triphosphat keinen. Bei längerem Kochen entwickelt sich H_2S unter Bildung von Eisenphosphat.[2]) Versetzt man Lösungen von Thiophosphaten, welche etwas Alkalisulfid enthalten, mit einer geringen Menge von Eisenchlorid, so entsteht eine äusserst intensiv-grüne Färbung, welche mehrere Tage unverändert bleibt.

Kobaltsulfat giebt einen blauen Niederschlag mit Monothiophosphat; derselbe ist im Ueberschuss von letzterem mit

[1]) Das hier beobachtete Verhalten des Quecksilberchlorids ist dem desselben Reagenses gegen Polythionate sehr ähnlich, insofern als nach Rose's Handbuch der qualitativen Analyse dasselbe in geringer Menge mit Tri- und Tetrathionat weisse Niederschläge giebt, die beim Kochen schwarz werden, ein Ueberschuss davon einen weissen bis gelblichen, der beim Kochen weiss bleibt oder wird.

[2]) Wurtz, a. a. O. S. 476: Celui (le sulphophosphate) de peroxyde de fer est un précipité gélatineuse, d'un rouge foncé, que l'ébullition n'altère pas.

intensiv blauer Farbe löslich.[1]) Mit Dithiophosphat entsteht ein schmutzig-grüner Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Dithiophosphats mit intensiv grüner Färbung löst, mit Trithiophosphat entsteht eine rothe bis braune Färbung. Beim Erhitzen bildet sich in allen Fällen schwarzes Schwefelkobalt. Was übrigens die hier auftretenden Farbenerscheinungen betrifft, so ist bei einem Gemenge der verschiedenen Thiophosphate das mit dem höchsten Schwefelgehalt ausschlaggebend, auch wenn es nur in ganz geringer Menge neben den anderen vorhanden ist. Wird also eine Auflösung von Natriummonothiophosphat durch einen Tropfen Kobaltlösung blau gefärbt, so bewirkt ein nachheriger Zusatz von nur sehr wenig Dithiophosphat einen Uebergang der Farbe in Grün, Trithiophosphat in Gelb bis Braun. Eigenthümlich ist, dass beim vorsichtigen, nachträglichen Erwärmen derselben Lösung wieder die umgekehrten Farbenwandlungen eintreten. Der Uebergang zum Blau ist nicht sehr deutlich, da fast gleichzeitig mit demselben eine intensive Schwarzfärbung, von Schwefelkobaltausscheidung herrührend, stattfindet.

Nickelsulfat im Ueberschuss giebt mit Monothiophosphat einen hellgrünen, mit Dithiophosphat einen schmutzig-blauen Niederschlag. Wenig Nickelsalz giebt in beiden Fällen blauviolette Lösungen.

Die Oxydationsmittel verhalten sich gegen die einzelnen Thiophosphate verschieden. Salpetersäure scheidet aus allen sofort Schwefel ab. Kaliumpermanganat, Dichromat und Ferridcyankalium werden zum Theil bereits in der Kälte, immer aber beim Erwärmen unter Schwefelabscheidung reducirt. Jodlösung wird von Monothiophosphat unter sofortiger Abscheidung von Schwefel entfärbt, Di- und Trithiophosphat bewirken ebenfalls Entfärbung, aber ohne Schwefelabscheidung. Bei längerem Stehen und beim Erhitzen findet solche ebenfalls statt, in angesäuerter Lösung langsamer.[2])

---

[1]) Wurtz hat diese Löslichkeit nicht beobachtet.

[2]) Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier der Vorgang ein ähnlicher ist, wie bei der Einwirkung von Jod auf die Thiosulfate, dass also das Jod Natrium eliminirt und durch Aneinanderlagerung zweier Atomcomplexe mit je einem Atom Phosphor sich den Polythionaten

Bei einer Vergleichung der Löslichkeiten der verschiedenen Thiophosphate bezw. Phosphate stellt sich heraus, dass die betreffenden Salze, soweit sie bekannt, um so löslicher sind, je mehr sie Thio- und je weniger sie Oxysalze sind. So sind z. B. die normalen Phosphate von Zink, Magnesium, Aluminium, Eisen, Kobalt und Nickel alle unlöslich; deren Monothiophosphate ebenso, wohl aber sind letztere alle mehr oder weniger in einem Ueberschuss von Natriummonothiophosphat löslich. Die entsprechenden Dithiophosphate sind bis auf die des Nickels und Kobalts alle löslich; diese lösen sich sehr leicht im Ueberschuss des Dithiophosphats. Die Trithiophosphate der genannten Körper endlich sind alle leicht löslich.

Bei den Phosphaten, bezw. den untersuchten Thiophosphaten der Alkalien nimmt die Löslichkeit zu mit dem Steigen des Atomgewichts des im Salz enthaltenen Metalls[1]; ferner bedingt wieder der successive Eintritt von Schwefel in die Verbindung eine grössere Löslichkeit. Bei den entsprechenden Verbindungen der Erdalkalien nimmt dagegen die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht ab, während der Eintritt von Schwefel in die Verbindung auch hier wieder ein Zunehmen derselben bedingt. Zur besseren Uebersicht gebe ich nachstehende Tabelle:

Phosphat	Monothiophosph.	Dithiophosphat	Trithiophosphat	von
schwer lösl.	lösl.	lösl.	—	Li
lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	Na
lösl.	sehr leicht lösl.	sehr leicht lösl.	—	K
unlösl.	unlösl.	lösl.	lösl.	Ca
unlösl.	unlösl.	schwer lösl.	lösl.	Sr
unlösl.	unlösl.	unlösl.	unlösl. (schwer lösl.?)	Ba

analog zusammengesetzte Verbindungen bilden, die aber von noch viel grösserer Zersetzlichkeit wie jene sind. Uebrigens findet die Zersetzung von Polythionsäuren in sauren Lösungen ebenfalls langsamer statt.

[1]) Godeffroy (Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1365) hat schon darauf hingewiesen, dass beinahe sämmtliche einfache Salze des Cäsiums und Rubidiums leichter löslich sind, wie die der anderen Alkalimetalle.

Es mag hier daran erinnert werden, dass auch bei den Salzen der Thioschwefelsäure (frühere unterschweflige Säure), welche aus anderen zwingenden Gründen längst als die der Schwefelsäure selbst entsprechende Monothiosäure anerkannt ist, die Löslichkeitsverhältnisse den hier beobachteten ähnlich sind, insofern als sich die Thiosulfate gegen die entsprechenden Sulfate im Allgemeinen durch eine grössere Löslichkeit auszeichnen.

Spectralreactionen.

Die vielen bei den Reactionen der Thiophosphorsäuren auftretenden gefärbten Lösungen veranlassten mich zur Untersuchung von Absorptionsspectren. Die erhaltenen Resultate theile ich in Nachstehendem mit.

1) Kobaltmonothiophosphat giebt zwei ausgezeichnete Streifen, einen stärkeren bei *B*, hart an der Grenze des Sichtbaren, aber noch wohl getrennt, und einen schwächeren bei *d*.

2) Die Reaction von Kobaltdithiophosphat ist bei Weitem empfindlicher. Die sehr intensiv grüne Flüssigkeit zeigt einen Streifen im Roth und eine Auslöschung des violetten Endes.

3) Kobalttrithiophosphat ist ebenfalls sehr empfindlich. Das Spectrum ist ähnlich dem vorigen, nur erscheint der Streifen im Roth mehr nach dem Ende verschoben, ebenso ist die Auslöschung im Violett eine viel grössere.

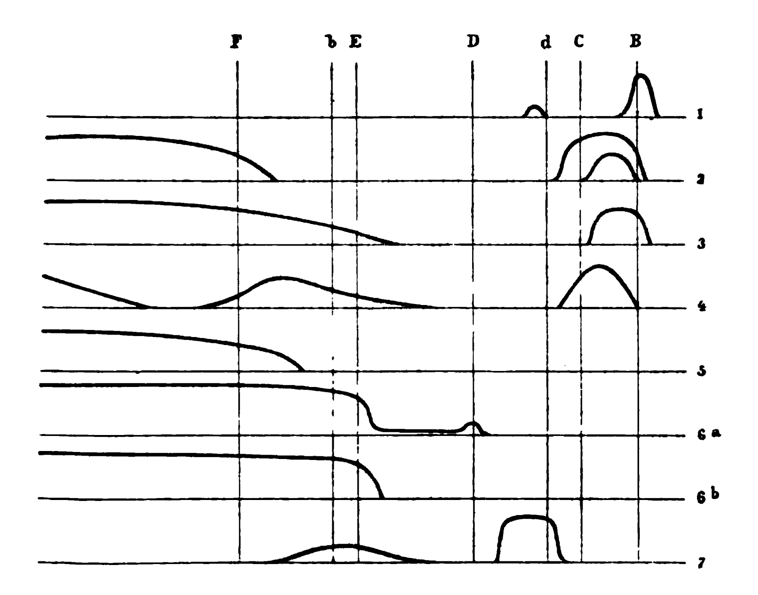
4) Die Reactionen der Nickelthiophosphate ähneln sich alle sehr; am besten tritt die des Dithiophosphats hervor. Das Spectrum zeigt einen Streifen im Roth und eine Auslöschung im Blau.

5) Mangandithiophosphat giebt eine wenig charakteristische Auslöschung im Violett.

6) Die braunrothen Lösungen von Ferri-Di- und Trithiophosphat geben die ebenfalls wenig charakteristischen, in der Figur verzeichneten Spectren.

7) Die, irgend ein Thiophosphat und Schwefelalkali enthaltende und durch Zusatz einer sehr geringen Menge

Eisenchlorid intensiv grün gefärbte Flüssigkeit giebt einen starken Streifen bei *Dd* und einen deutlich erkennbaren Schatten bei *bE*.



Leider gelang es nicht, Beziehungen festzustellen zwischen den in Obigem beschriebenen Thiophosphaten und den von Carius, Kovalevsky und Anderen dargestellten Aethern und äthersauren Salzen, da die normalen Thiophosphate des Bleis und Silbers, durch welche dies hätte bewerkstelligt werden können, von zu grosser Zersetzlichkeit sind.

Berlin, Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

Ueber Kyanmethäthin;

von

C. Riess und **E. v. Meyer.**

Die Entstehung des Kyanäthins aus 3 Mol. Cyanäthyl, sowie die des Kyanmethins aus 3 Mol. Cyanmethyl mittelst Natriums legten die Frage nahe, wie sich ein Gemisch beider Nitrile gegen das Alkalimetall verhalten werde.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde ein Gemenge von 2 Mol. Cyanäthyl und 1 Mol. Cyanmethyl der Einwirkung des Natriums unterworfen. Auf 10 Thle. eines solchen Gemisches wurde 1 Thl. Natrium angewandt, und sonst in gleicher Weise, wie bei Darstellung des Kyanäthins[1]) verfahren. Nachdem das Natrium unter lebhafter Gasentwicklung aufgelöst war, konnte man den Ueberschuss der Nitrile durch Abdestilliren vom festen Rückstande entfernen, welcher, mit wenig Wasser digerirt und dann von der stark alkalischen Mutterlauge abgesaugt, der fractionirten Krystallisation unterworfen wurde.

Zu diesem Zwecke löste man denselben in möglichst wenig kochendem Alkohol, sammelte die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle und wiederholte diese Operation mit der etwa zur Hälfte eingedampften Mutterlauge, welche nach dem Abfiltriren der daraus abgesetzten Krystallisation wiederum concentrirt wurde u. s. f. Vier auf solche Weise gewonnene Fractionen wurden einzeln in heissem Benzol gelöst, woraus sich die Basen in Blättchen abschieden.

Die zuerst erhaltenen Krystalle vom Schmelzpunkt 185° bestanden grösstensheils aus Kyanäthin (gefunden wurden 65,06 % C und 9,33 % H, berechnet für Kyanäthin 65,45 C und 9,1 H). Auch die zweite und die dritte Krystallisation, welche bei 176°, resp. 175° schmolzen, enthielten noch Kyanäthin, wenn auch in geringer Menge, beigemischt. Erst die vierte Fraction, die Hauptmenge, welche sich durch Rein-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 262.

heit ihrer Krystallform vor den übrigen drei Fractionen auszeichnete, war die gesuchte Base von der Zusammensetzung: $C_8H_{13}N_3$. Ihr Schmelzpunkt: 165°—166° wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol nicht verändert. Dass sie die obige Zusammensetzung hat, dafür dienen ihre Analysen, sowie die verschiedener Metallsalzverbindungen und eines Bromderivates derselben als Beweis.

Eigenschaften des Kyanmethäthins.

Das Kyanmethäthin, dessen Name mit Rücksicht auf seine Beziehung zu Kyanmethin und zu Kyanäthin gewählt wurde, bildet, aus Benzol krystallisirt, glänzende, gut ausgebildete, rhombische Blättchen, welche weit unter ihrer Schmelztemperatur (165,5°), schon unter 100° sublimiren. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, weniger in Benzol, sowie in Aether und krystallisirt daraus ähnlich, wie das Kyanäthin. 1 Thl. der Base bedarf ca. 37 Thle. Wasser (von 20°) zur Lösung[1]), welche sehr stark alkalisch reagirt und beim Sieden alkalische Dämpfe ausgiebt.

Analyse des Kyanmethäthins:

I. 0,2779 Grm. der Base lieferten 0,6495 Grm. CO_2 = 63,7 pCt. C und 0,2245 Grm. H_2O = 8,9 pCt. H.

II. 0,2955 Grm. derselben gaben 71,4 Ccm. N (bei 18° und 760 Mm. Druck) = 0,082474 Grm. N = 27,9 pCt.

Berechnet.			Gefunden.	
			I.	II.
C_8	96	63,6	63,7	—
H_{13}	13	8,6	8,9	—
N_3	42	27,8	—	27,9
	151	100,0		

Wie seine Zusammensetzung lehrt, ist das Kyanmethäthin durch Vereinigung von 2 Mol. Cyanäthyl und 1 Mol. Cyanmethyl entstanden:

$$2\,C_2H_5CN + CH_3CN = C_8H_{13}N_3.$$

Mit den Lösungen einiger Metallsalze bildet das Kyan-

[1]) 1 Thl. Kyanmethin braucht nur 0,64 Thle. Wasser, Kyanäthin dagegen 1370 Thle. Wasser von 18°.

methäthin krystallisirende Doppelverbindungen: Das in heissem Wasser leicht lösliche Goldchlorid-Doppelsalz: $C_8H_{13}N_3 . HCl . AuCl_3$ krystallisirt aus der salzsauren Lösung der Base nach Zusatz von Goldchlorid in schönen gelben rectangulären Blättchen.

0,2660 Grm. der Goldverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,1062 Grm. Au = 39,99 % Au.

Berechnet für $(C_8H_{13}N_3 . HCl) AuCl_3$: 40,12 % Au.

Das salzsaure Kyanmethäthin-Platinchlorid: $(C_8H_{13}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$ wird aus seiner stark eingeengten wässrigen Lösung in Nadelaggregaten erhalten.

I. 0,3498 Grm. der Platinverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,0965 Grm. Pt = 27,58 % Pt.

II. 0,3848 Grm. derselben hinterliessen nach dem Glühen 0,1058 Grm. Pt = 27,49 % Pt.

III. 0,3675 Grm. derselben gaben bei 17° u. 747 Mm. Druck 38,8 Ccm. N = 0,04424752 Grm. N = 12,04 % N.

Berechnet für $(C_8H_{13}N_3 . HCl)_2 AuCl_4$: 27,59 % Pt u. 11,85 % N.

Die Verbindung des Kyanmethäthins mit salpetersaurem Silber: $(C_8H_{13}N_3)_2 . AgNO_3$ fällt aus der schwach salpetersauren, mit Silbersolution versetzten Lösung der Base durch Neutralisiren mit Ammoniak zuerst flockig nieder, wird aber nach längerem Stehen krystallinisch. Dieselbe ist ziemlich leicht in heissem verdünnten Alkohol löslich, aus welchem sie sich beim Erkalten in kleinen Krystallen absetzt.

I. 0,3068 Grm. der Silberverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,0705 Grm. Ag = 22,98 % Ag.

II. 0,1769 Grm. derselben gaben bei 18° und 744 Mm. Druck 32,4 Ccm. N = 0,03662172 Grm. N = 20,70 % N.

Berechnet für $(C_8H_{13}N_3)_2 AgNO_3$ = 22,89 % Ag u. 20,76 % N.

Die Zusammensetzung dieser letzteren Verbindungen entspricht der, welche für die analogen Doppelsalze des Kyanmethins und Kyanäthins festgestellt ist.

Auch in seinem sonstigen chemischen Verhalten ähnelt das Kyanmethäthin den letzteren Basen. Die Einwirkung von Brom auf dasselbe geht leichter von Statten, als die auf Kyanäthin unter gleichen Bedingungen. Wird die bromwasserstoffsaure, mit der nöthigen Menge Brom versetzte Lösung der Base kurze Zeit auf dem Wasserbade gelinde

erwärmt, so bildet sich vorübergehend ein öliges Produkt, muthmaasslich ein Polybromid, welches bald verschwindet; aus der farblos gewordenen Lösung fällen Ammoniak oder Natronlauge das Monobromkyanmethäthin: $C_8H_{12}BrN_3$ in kleinen weissen Prismen aus. Dasselbe wird von heissem Wasser, dem es alkalische Reaction ertheilt, sowie von Alkohol, Aether und Benzol reichlich aufgenommen. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich in rhombischen Krystallen ab, welche bei 155° unter Zersetzung schmelzen. Diese Verbindung hat den eigenthümlichen, namentlich in der Wärme stark hervortretenden Geruch mit den entsprechenden Bromderivaten des Kyanmethins und Kyanäthins gemein.

Analyse des Bromkyanmethäthins:

I. 0,4348 Grm. desselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit Silbersalpeter 0,3519 Grm. AgBr = 34,47 % Br.

II. 0,2924 Grm. gaben bei 17° und 754 Mm. Druck 47,2 Ccm. N = 18,6 % N.

Berechnet für $C_8H_{12}BrN_3$ = 34,78 % Br und 18,3 % N.

Kyanmethäthin wird durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure (auf 180°) unter Abspaltung von Ammoniak und Aufnahme der Elemente von Wasser in eine Oxyverbindung umgewandelt, welche zwar noch nicht näher untersucht worden, zweifellos aber gemäss folgender Gleichung entstanden ist:

$$C_8H_{13}N_3 + H_2O + HCl = C_8H_{11}N_2(OH) + H_4NCl.$$

Die neue, in Wasser leicht lösliche Verbindung krystallisirt daraus, sowie aus Alkohol und Aether in Nadelaggregaten und schmilzt bei 150°. Aus ihrer genügend concentrirten alkalischen Lösung wird sie durch Uebersättigen mit Kohlensäure ausgefällt. Ihre wässrige Lösung liefert mit Silbersalpeter unter Zufügen einiger Tropfen Ammoniak eine weisse amorphe Fällung (von der muthmasslichen Zusammensetzung: $C_8H_{11}N_2OAg$): Alles Eigenschaften, welche die aus Kyanäthin, resp. Kyanmethin hervorgehenden „Oxybasen" ebenfalls aufweisen.

Von Interesse wird es sein, zu versuchen, ob das Kyan-

methäthin ähnlich wie Kyanäthin[1]) durch geeignetes Behandeln mit Brom in eine der Bernsteinsäure homologe Säure verwandelt werden kann, und ob diese Dimethylbernsteinsäure oder Methylbernsteinsäure ist.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, December 1884.

Apparate für chemische Laboratorien;

von

Dr. Joh. Walter.

Handregulator für elektrisches Licht, zur Projection der Spectra.

In den Vorlesungen über Chemie sowohl, als auch in jenen über Physik, bildet die Vorführung der Spectra eines der schönsten und glanzvollsten Experimente. Für gewöhnlich benutzt man hierzu einen Dubosq'schen Lichtregulator, in dessen untere positive, von der Lichtbildung ausgehöhlte Kohlenspitze man nach und nach, während der Regulator im Gang ist, also Licht entwickelt, eine Substanz um die andere in Form kleiner Kohlekügelchen, welche mit den betreffenden Salzen getränkt sind, bringt. Dieses Einlegen ist eine sehr lästige Operation, wie es sicher schon jeder Experimentator empfunden hat. Das intensive Licht blendet trotz Rauchglasbrille, und dadurch wird diese ganze Manipulation so unsicher, dass der damit betraute Assistent, zu dem Leidwesen des Docenten und der Ungeduld des Auditoriums, die richtige Stelle oft 4 bis 5 Mal hintereinander verfehlt und das Kügelchen fallen lässt. Diesem Uebelstande und anderen damit verbundenen hilft der in Fig. 1 bis 4 (Tafel I) skizzirte Apparat ab; er gestattet ein vollkommen sicheres

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **26**, 365.

Experimentiren. Da die Vorführung dieser Spektra doch nur verhältnissmässig wenig Zeit in Anspruch nimmt, so ist derselbe blos als Handregulator konstruirt. Den Haupttheil bildet die Scheibe *B*, welche Fig. 3 in natürlicher Grösse zeigt. Dieselbe steht mit ihrer Ebene senkrecht zu jener des Spiegels des Projektionsapparates und verdeckt daher nicht viel mehr Licht als ein Kohlestab. Diese Scheibe ist aus Messing und hat etwa 50 Mm. Durchmesser und 15 Mm. Dicke. An ihrem Umfange besitzt sie 11 oder mehr, in der Richtung des Radius gebohrte Löcher mit grobem Schraubengewinde, in welche die Kohlenspitzen von etwa 8 Mm. Dicke eingeschraubt werden und etwa 50 Mm. vorstehen. Diese Kohlen werden erst sorgfältig gereinigt, dann mit den verschiedenen Metallsalzlösungen getränkt und getrocknet; eine Spitze bleibt ohne Salzlösung, um das gewöhnliche Spectrum zu zeigen. Auf denselben Scheiben lassen sich auch dickere Kohlen verwenden, wenn man das einzuschraubende Ende erst entsprechend zufeilt und dann das Gewinde darauf schneidet. Die Befestigung der Kohlen kann auch durch Messinghülsen (ähnlich jenen für kurze Bleistifte) mit Schiebring oder mit Schräubchen bewerkstelligt werden, doch ist die angegebene, mit Schraubengewinde, als die einfachste auch genügend. Um die Scheibe *B* in bestimmter Lage festzuhalten, ist auf derselben Axe, welche *B* trägt, die Scheibe *A* mittelst Hülse und Schraube befestigt. Diese hat, wie Fig. 4 in natürlicher Grösse zeigt, eine wellenförmige Peripherie. Die Feder *C* schnappt bei der Drehung von einer Vertiefung in die andere und gestattet zugleich, die Drehung vor- oder rückwärts auszuführen. Auf dieser Scheibe werden auch die Zeichen der Elemente in derselben Ordnung eingravirt, wie sie durch *B* vorgeführt werden, da diese Scheiben ausserhalb des Projectionsapparates bleibt und man auf diese Weise jedes der Elemente sofort findet, wenn eine Recapitulation eines einzelnen, zum Vergleich, nochmals nöthig sein sollte. *D* zeigt die Form der Axe von *AB*, welche dieselbe an der Stelle hat, wo sie in der Stützhülse läuft. Das Schräubchen *r* geht in die Rinne *ss* herunter und bewirkt so die Führung. Den Gegen-

pol kann man entweder wie Fig. 1 oder Fig. 2 zeigt anordnen. Nach ersterer besteht er in einer excentrisch[1]) aufgeschraubten Kohlenscheibe; man dreht dieselbe bei der Benutzung so, dass die hohe Seite hinten, an der Spiegelseite des Projectionsapparates in die Höhe steigt.

Nach Fig. 2 ist dieser Pol ein Kohlenstab und ebenso wie die Tragsäule *E* mit Zahngetriebe höher und tiefer zu stellen. Diese beiden inneren viereckigen Säulen *M* und *E* sind hohl und man befestigt (durch Löthung oder Verschraubung) an deren Kopfplatte je eine weiche Kupferdrahtspirale, welche andrerseits auf die Grundplatten *V* und *W* fixirt wird. Hierdurch erreicht man einen sicheren Stromschluss, wie er durch die Berührung der Metallsäulen mit deren Gehäuse nicht immer erreicht wird, da diese Theile zur Erleichterung der Beweglichkeit öfters eingeölt werden. Durch diese Oelschicht, welche ein Isolirmittel bildet, wird der Strom veranlasst, in dem Zahngetriebe seinen Uebergang zu suchen, da hier immer Metallstellen blos gelegt werden und der Contakt inniger ist, hierbei tritt aber zugleich Funkenbildung und dadurch Zerstörung der Metalltheile ein. Auf eine einfachere Weise lässt sich diese Stromverbindung durch direktes Anbringen der Polschrauben *a* und *b* auf *M* und *E* bewerkstelligen, doch hat dies manche Unannehmlichkeiten. Andererseits kann man die Spirale auch durch eine schleifende Feder, im Innern, ersetzen. Bei Anordnung II reicht der Kohlestab in *M* und in den mittleren, von der Spirale freigelassenen Raum hinein, wird oben durch Schräubchen *s* gehalten und gestattet so die Anwendung längerer Kohlestäbe.

Die für die Kohlenscheibe in I nöthige, sichere metallische Stromverbindung wird oben in der Säule *H* durch einen Platincontakt erreicht. Was die Dimensionirung der

---

[1]) Dieses Prinzip der **excentrischen** Kohlenscheiben liesse sich vielleicht auch für die Construction elektrischer Lampen mit Vortheil benutzen; soviel mir bekannt, wurden wohl schon Kohlenscheiben verwendet, doch waren dieselben im Centrum befestigt. Die Excenterbewegung bietet gegen diese manche Vortheile; man könnte entweder zwei solche Scheiben oder eine und einen Stab nehmen.

einzelnen Theile anbetrifft, so richtet man sich damit nach dem eben vorhandenen Projektionsapparat oder besser, man lässt sich um diesen Spectralapparat ein Extragehäuse anfertigen. Das Sternrad kann man auch als unteren Pol anordnen oder, sowie auch den Gegenpol, in horizontaler Ebene drehbar; es kann auch gegen *G* etwas nach vorn gerückt werden, so dass die Kohlenpolstäbe einen schwachen Winkel bilden. Stets hat man aber Sorge zu tragen, dass der Stromschluss nicht durch die Metalltheile der Projectionscamera erfolgt, was man mit entsprechend angebrachten Isolationen erreicht.

Zur Kenntniss des cyansauren Phenyls;

vorläufige Mittheilung

von

Fr. Gumpert.

Auf Veranlassung des Herrn Professor E. von Meyer habe ich das Verhalten des cyansauren Phenyls nach verschiedenen Richtungen hin zu untersuchen begonnen und will in Folgendem die bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen, um mir dieses Gebiet für weitere Untersuchungen zu reserviren.

A. W. Hofmann fand, dass sich cyansaures Phenyl mit Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol direct zu Urethanen vereinigt. Es galt, die Frage zu prüfen, ob sich secundäre und tertiäre Alkohole den primären analog verhalten. Als Vertreter der secundären Alkohole wurde der Isopropylalkohol gewählt. Wird Isopropylalkohol im Ueberschuss mit cyansaurem Phenyl behandelt, so tritt schon in der Kälte eine ziemlich heftige Reaction ein; nachdem diese auf dem Wasserbad zu Ende geführt war, erstarrte beim Erkalten die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schöne weisse, bei 90° schmelzende Nädelchen

von der Zusammensetzung des Phenylcarbaminsäureisopropyläthers: $CO{NHC_6H_5 \atop OC_3H_7}$ ergab.

Ganz analog wirkt das cyansaure Phenyl auch auf tertiäre Alkohole ein; Phenol lieferte, auf dieselbe Weise wie Isopropylalkohol mit cyansaurem Phenyl behandelt, schöne, weisse, bei 125° schmelzende Nadeln von Phenylcarbaminsäurephenyläther $CO{NHC_6H_5 \atop OC_6H_5}$.

Bei Anwendung der nitrirten Phenole (zum Versuch wurden O-Nitrophenol und Pikrinsäure gewählt) tritt mit cyansaurem Phenyl auf dem Wasserbade keine Reaction ein. Selbst im Rohre auf 180° erhitzt, wird Pikrinsäure nicht verändert, während O-Nitrophenol eine Veränderung erfährt.

Auf Isatin, welches man ebenfalls als einen tertiären Alkohol (Azobenzoylcarbinol) auffassen kann, wirkt cyansaures Phenyl ebenfalls ein. Werden feingepulvertes Isatin und der Aether im Rohr mehrere Stunden über 100° erhitzt, so scheiden sich nach dem Erkalten schöne gelbe Nadeln ab, welche, einmal aus Benzol umkrystallisirt, völlig rein erhalten wurden. Die Analyse ergab, dass sich gleiche Moleküle beider Substanzen mit einander vereinigt haben. Bei 180° schmilzt dieser Körper und zerfällt wieder in cyansaures Phenyl und Isatin. In verdünnter Natronlauge löst sich der Körper; auf Zusatz von Säuren fällt aus der Lösung ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadeln von 187° liefert. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}N_2O_2$. Weitere Untersuchungen dieses Körpers sind im Gange.

In der Absicht, das sogenannte Isocyanphenylchlorid nach der Gleichung: $CONC_6H_5 + PCl_5 = CCl_2NC_6H_5 + PCl_3O$ zu gewinnen, wurden gleiche Moleküle cyansaures Phenyl und Fünffachchlorphosphor längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, der Chlorphosphor löste sich vollständig, und reichliche Mengen Phosphoroxychlorid wurden gebildet, allein nicht das von Sell dargestellte Chlorid entstand, sondern eine stark chlorhaltige gelbbraune Masse, welche noch nicht genügend rein erhalten werden konnte. Wird dieselbe

mit trocknem Zinkstaub erhitzt, so destillirt ein gelbes Oel über, welches zum grössten Theil bei 195°—205° überdestillirte. Durch den Geruch wurde dasselbe als Methylanilin erkannt; die Analyse und die charakteristische Acetylverbindung $C_6H_5NCH_3C_2H_3O$ bestätigten diese Annahme. Durch Erhitzen des cyansauren Phenyls mit Zinkstaub entsteht viel Anilin.

Wird cyansaures Phenyl in Chloroformlösung mit trocknem Chlorgas behandelt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und reichliche Mengen Salzsäure entweichen; zugleich scheidet sich ein in Chloroform unlöslicher, weisser, chlorhaltiger, krystallinischer Körper ab, welcher beim Liegen an der Luft und beim Erwärmen stark nach cyansaurem Phenyl riecht. In der Chloroformlösung ist noch ein bei 67° schmelzender beständigerer Körper enthalten. Die Untersuchung der Zusammensetzung dieser Körper ist noch nicht beendet. Auch durch Brom entstehen analoge Körper, Bromwasserstoffsäure entweicht reichlich.

Essigsäureanhydrid wurde mit cyansaurem Phenyl im Rohr auf 170° erhitzt, beim Oeffnen entwich reichlich Kohlensäure. Nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestillirt war, ging zwischen 200° und 300° ein Oel über, welches zum Theil in der Vorlage erstarrte. Die erwartete, nach folgender Gleichung ausgedrückte Reaction:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + C_6H_5CON = CO_2 + C_6H_5N \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}$$

war nicht eingetreten, wenigstens ergab die Analyse der Krystallblättchen die Zusammensetzung von Acetanilid. Wahrscheinlich hat das zuerst entstandene Diacetanilid bei der hohen Temperatur Wasser aus der Luft angezogen und sich in Acetanilid und Essigsäure verwandelt, wenigstens wurde der Geruch der Essigsäure wahrgenommen.

Auch die Einwirkung des Aethers auf Anthranilsäure, Benzaldehyd und Benzoylchlorid habe ich untersucht und werde darüber, sowie über die obigen Reactionen bald ausführlich berichten.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, Januar 1885.

Ueber P-Methylisatosäure und ihre Derivate;

vorläufige Mittheilung

von

W. Panaotović.

Die von Herrn Professor H. Kolbe[1]) begonnene Untersuchung des Isatins sollte auch auf die Derivate des letzteren ausgedehnt werden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. von Meyer habe ich die Untersuchung des aus dem Methylisatin durch Oxydation hervorgehenden Produktes begonnen und berichte über die bisherigen Resultate kurz, um in dieser Richtung ungestört weiter arbeiten zu können.

Als Ausgangsmaterial diente mir das nach der Methode von Paul J. Meyer[2]) durch Einwirkung von Dichloressigsäure auf P-Toluidin und nach dem Patente[3]) der Farbenfabriken Fr. Baeyer u. Co. in Elberfeld dargestellte rohe P-Methylisatin. Die Untersuchung hat den folgenden Verlauf genommen und nachstehende Resultate ergeben:

Das Rohprodukt wurde zur Reinigung mit verdünnter Kalilauge gekocht; die sodann mit Salzsäure versetzte Lösung schied das nahezu reine P-Methylisatin aus; dieses, dreimal aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt, besass alle von P. J. Meyer beschriebenen Eigenschaften, nur fand ich den Schmelzpunkt um 3° niedriger, als von ihm angegeben ist, nämlich bei 184° statt 187°. Die Analyse stimmte genau auf die Zusammensetzung: $C_9H_7NO_2$.

Mit Essigsäureanhydrid behandelt, liefert das Methyl-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 85. — Das in den nächsten Tagen erscheinende Schlussheft des Jahrgangs 1884 enthält die Untersuchung H. Kolbe's über Isatosäure. E. v. M.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 2261.

[3]) Das. **17**, 367. Die Farbenfabriken haben freundlichst eine Quantität Methylisatin zur Verfügung gestellt, wofür ich verbindlichst danke.

isatin ein Aethylderivat, welches mit dem von C. Duisberg[1]) dargestellten und Acetyl-P-Pseudoisatin genannten Körper übereinstimmt; er erhielt denselben auf anderem Wege. Den Schmelzpunkt bestimmte ich zu 172°. Nach der Analyse ist seine Zusammensetzung die erwartete: $C_{11}H_9NO_3$.

Ein Nitroderivat des P-Methylisatins erhielt ich durch Behandeln der Lösung des letzteren in concentrirter Schwefelsäure mit Kalisalpeter.

Das in Eisessig suspendirte P-Methylisatin liefert durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure amorphe braune Flocken, welche sich später in kleine Krystalle umwandeln, die, abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen, ein sandiges gelbes Krystallpulver darstellen. Die Analyse dieses Produktes stimmte auf die Zusammensetzung: $C_9H_7NO_3$. Der neue Körper enthält also ein Atom Sauerstoff mehr, als P-Methylisatin, steht also zu diesem in gleicher Beziehung, wie die Isatosäure Kolbe's zum Isatin.

Die P-Methylisatosäure — so sei diese Verbindung genannt — löst sich sehr schwer in kaltem, wie in warmem Wasser, leichter dagegen in siedendem Alkohol, aus welchem sie sich beim Erkalten in kleinen rhombischen Tafeln absetzt; von Aceton wird sie sehr leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in kleinen rhombischen Säulen. Bei 245° zersetzt sie sich unter plötzlicher Vergrösserung ihres Volums, und schmilzt erst bei über 300° unter Kohlensäureentwicklung. Sie scheint viel beständiger zu sein, als die Isatosäure; denn mit verdünnter Salzsäure gekocht, spaltet sie keine Kohlensäure ab. Mit concentrirter Salzsäure dagegen liefert sie unter Kohlensäureentwicklung eine salzsaure Verbindung in kleinen röthlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 207° (vermuthlich salzsaure Amidotoluylsäure).

Mit wässrigem Ammoniak geht die Methylisatosäure ebenfalls unter Abspaltung von Kohlensäure in einen neuen Körper (farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 178°) über.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 18, 197.

Auch mit Anilin reagirt die Methylisatosäure unter Bildung einer in glänzenden farblosen Täfelchen krystallisirenden Verbindung von 243° Schmelztemperatur.

Durch Salpetersäure scheint die Säure in ein Nitroderivat, welches gelbliche rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 231° bildet, umgewandelt zu werden.

Die Oxydation des Methyls der P-Methylisatosäure ist mir bis jetzt noch nicht gelungen. Energischer wirkende Agentien, z. B. übermangansaures Kali, zerstören vollständig die Substanz.

Ich hoffe, bald ausführlich über meine Versuche berichten zu können.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, Februar 1885.

Ueber einige Derivate des Orthoamidobenzamids;

von

A. Weddige.

Acetylorthoamidobenzamid, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCOCH_3\end{cases}$.

Dasselbe entsteht unter heftiger Erwärmung beim Vermischen von 1 Mol. Acetanhydrid mit 2 Mol. Orthoamidobenzamid[1]) und wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten. Es bildet dicke, glänzende, farblose Nadeln. Es schmilzt bei 170°—171°, wird jedoch unter Abscheidung von Wasser nach kurzer Zeit wieder fest. Mit Säuren werden gut krystallisirende Salze erzeugt.

Analyse:

0,4069 Grm. Substanz gaben 0,9011 Grm. CO_2 und 0,221 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C	60,67	60,39
H	5,58	6,04

[1]) Das O-Amidobenzamid wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit aus dem Nachlasse von H. Kolbe genauer beschrieben werden.

Anhydroacetylorthoamidobenzamid, $C_9H_8N_2O$. Wird das eben beschriebene Acetylderivat einige Zeit im Schmelzen erhalten, so nimmt die anfangs farblose Flüssigkeit unter Entwicklung von Wasserdämpfen eine hellgelbe Farbe an. Sobald das ruhige Fliessen der Masse anzeigt, dass die Wasserentwicklung aufgehört hat, lässt man erkalten und löst das Produkt in Alkohol. Es krystallisirt daraus in seideglänzenden, hellgelben Nadeln mit schwach grünlicher Färbung und schmilzt bei 228°. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, schwer in Aether. Mit Säuren entstehen Salze, von denen das Chlorhydrat in langen gelben Nadeln mit grünem Reflexe krystallisirt. In Natronlauge ist das Anhydrid mit gelber Farbe löslich. Das entstehende Salz krystallisirt in kleinen Nadeln.

Analyse:

0,2975 Grm. Subst. gaben 0,7376 Grm. CO_2 u. 0,1356 Grm. H_2O.
0,2557 Grm. Substanz gaben 39 Ccm. N bei 17° und 747 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O$.	Gefunden.
9 C	67,5	67,50
8 H	5,10	5,08
2 N	17,5	17,6
1 O	10,0	—
	100,0	

Wasserfreie Ameisensäure liefert mit dem O-Amidobenzamid ein bei 123° schmelzendes Formylderivat, welches beim Erhitzen in ein Anhydrid von 209°—210° Schmelzpunkt übergeht.

Wenn man annimmt, dass beim Schmelzen der Formyl- resp. Acetylverbindung des O-Amidobenzamids der Wasserstoff des Amids mit dem Sauerstoff des Säureradicals als Wasser austritt, so kann die Constitution dieser Anhydride durch die Formeln $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO-N\\ NH-\overset{\|}{C}-H\end{matrix}\right.$ und $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO-N\\ NH-\overset{\|}{C}.CH_3\end{matrix}\right.$ ausgedrückt werden.

Dieselben stehen dann einerseits in nahem Zusammenhange mit einigen von Griess durch Einwirkung von Cyan

auf O-Amidobenzoësäure dargestellten Körpern, z. B. mit dem sogen. Dicyanbenzoyl, $C_6H_4\begin{cases}CO-N\\NH-\overset{\|}{C}.CN\end{cases}$, welches als das Nitril eines aus dem Oxalylorthoamidobenzamid,

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCOCOOH\end{cases},$$

entstehenden Anhydrids: $C_6H_4\begin{cases}CO-N\\NH-\overset{\|}{C}.COOH\end{cases}$ anzusehen ist.

Andererseits ergeben sich Beziehungen zu einer mit dem Cinnolin und Chinoxalin isomeren Base, $C_6H_4\begin{cases}CH=N\\N=CH\end{cases}$ resp. den Homologen derselben.

Ich bin mit Arbeiten in der angedeuteten Richtung beschäftigt und möchte noch die Bemerkung hinzufügen, dass auch einige andere Amidosäuren der Orthoreihe, z. B. die O-Amidophenylessigsäure und die leichter zu beschaffende O-Amidozimmtsäure in den Bereich der Untersuchung gezogen sind.

Leipzig, 15. Februar 1885.

Ueber Haloïdsubstitutionsprodukte der Propionsäure;

von

L. Henry.[1])

Die β-Chlorpropionsäure: CH_2Cl, CH_2, $COOH$, durch allmähliche Zersetzung ihres Chlorids an feuchter Luft gewonnen, bildet breite dünne Blätter von 37°—38° Schmelz- und 203°—205° Siedetemperatur, ist ziemlich hygroskopisch. Dieselbe hat ganz und gar nicht die ätzenden und corrodirenden Eigenschaften der ihr isomeren α-Chlorpropionsäure.

[1]) Aus Compt. rend. 100, 114.

β-Chlorpropionylchlorid: $CH_2Cl, CH_2, COCl$, durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf obige Säure dargestellt, ist ein farbloses, bei 143°—145° siedendes Liquidum von erstickendem Geruch.

β-Chlorpropionsaures Aethyl:

$$CH_2Cl, CH_2, COOC_2H_5,$$

eine gegen 162° destillirende, angenehm riechende Flüssigkeit von 1,116 spec. Gewicht, wird durch Behandeln des vorstehend beschriebenen Chlorids mit Alkohol gewonnen. — Während das diesem Aether ähnliche chloressigsaure Aethyl mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung sofort und vollständig in Wechselwirkung tritt, wird das chlorpropionsaure Aethyl unter gleichen Bedingungen kaum verändert. — Das letzterem isomere chloressigsaure Propyl:

$$CH_2Cl, COOC_3H_7,$$

nach seinen physikalischen Eigenschaften von jenem kaum zu unterscheiden (Siedetemperatur: 161°—162°, spec. Gew.: 1,1096), setzt sich mit Jodnatrium leicht um.

β-Chlorpropionsaures Methyl:

$$CH_2Cl, CH_2, COOCH_3,$$

ist der obigen Aethylverbindung sehr ähnlich, siedet gegen 156°.

β-Chlorpropionsaures Chloräthyl:

$$CH_2Cl, CH_2, COO(CH_2, CH_2Cl),$$

durch Einwirkung von β-Chlorpropionylchlorid auf Glycolchlorhydrin entstehend, ist ein farbloses, zwischen 210° und 215° destillirendes Liquidum von 1,282 specifischem Gewicht (bei 8°).

Bemerkenswerth ist die Verschiedenheit der Siedetemperatur des α-Chlorpropionylchlorids: $CH_3, CHCl, COCl$, von der der isomeren β-Verbindung (s. oben). Ersteres destillirt zwischen 109° und 110° über, gleicht in jeder Hinsicht dem Chloracetylchlorid (bei 107°—108° siedend); das β-Chlorpropionylchlorid hat einen um etwa 34° höheren Kochpunkt.

Aether der β-Jodpropionsäure, aus letzterer durch Erwärmen mit Alkoholen und Schwefelsäure leicht entstehend, sind farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeiten von angenehmem Geruch; dadurch unterscheiden sie sich von den Jodessigsäureäthern, welche zu Thränen reizen. β-Jodpropionsaures Methyl: CH_2J, CH_2, $COOCH_3$, siedet ohne Zersetzung bei 188°, der entsprechende Aethyläther zwischen 198° und 200°, ersteres hat 1,8408, letzterer 1,707 spec. Gewicht. Das diesem isomere jodessigsaure Propyl ähnelt in physikalischer Hinsicht sehr dem jodpropionsauren Aethyl, hat die gleiche Siedetemperatur und nahezu dieselbe Dichte, reizt aber heftig zu Thränen.

Das β-Jodpropionamid:

$$CH_2J,\ CH_2,\ CONH_2,$$

durch Behandeln von dem Methyläther der Jodpropionsäure mit wässrigem Ammoniak erhalten, bildet farblose, bei 100° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Tafeln. — Jodacetamid, CH_2J, $CONH_2$, in ähnlicher Weise dargestellt, krystallisirt in feinen, bei 157° schmelzenden Nadeln.

Ueber Eiweiss und die Oxydation desselben;

von

Oscar Loew.

Die Proteïnstoffe zeigen dadurch einen auffallenden chemischen Charakter, dass sie die Quellen sehr verschiedenartiger Substanzen sind, welche theils durch Einwirkung starker Mineralsäuren, theils durch Gährthätigkeit von Spaltpilzen, theils durch Zellen von Keimlingen und theils durch den Lebensprocess höherer Thiere daraus entstehen.

Aus der Thatsache, dass jene Stoffe durch Behandlung mit Salz- oder Schwefelsäure oder mit Aetzbaryt bei höherer Temperatur Ammoniak, Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure und Asparaginsäure liefern[1]), wollten Manche den einfachen Rückschluss machen, dass diese Amidosäuren im Molekül der Proteïnstoffe im Wesentlichen präexistiren und durch Harnstoff oder Guanidin-Complexe[2]) zusammengehalten werden. Man darf indessen nicht immer die durch starke Säuren entstehenden Produkte als Spaltungsprodukte des Originalcomplexes auffassen — sonst müsste man ja auch die Ameisensäure und Levulinsäure, welche durch Kochen von Levulose und anderen Kohlehydraten mit verdünnter Schwefelsäure entstehen, ebenfalls wesentlich in diesen Körpern präexistirend annehmen!

Substanzen von so labilem Charakter wie Zucker oder Eiweiss, die offenbar leicht zu Atomumlagerungen geneigt sind, müssen von anderem Standpunkt aus betrachtet werden. Jener Auffassung wäre auch das physiologische Verhalten der Proteïnstoffe wenig günstig; denn wenn auch die Spaltung durch ein ungeformtes Ferment, das Trypsin, dafür zu sprechen scheint[3]), so ist doch das Verhalten in den

---

[1]) Neuerdings kam durch E. Schulze noch die Phenylamidopropionsäure dazu.

[2]) Siehe die Abhandlungen von Hlasiwetz und Habermann, die von Schützenberger und Anderen.

[3]) Man hat bis jetzt Leucin, Tyrosin und Asparaginsäure bei der Spaltung durch Trypsin nachgewiesen (Kühne, Salkowsky).

lebenden Zellen, z. B. der Keimlinge oder der Leber, ein damit unvereinbares.

In ersteren sehen wir eine solche Menge Asparagin auftreten, dass das Eiweiss zum grössten Theile in dieses verwandelt erscheint, während bei der Behandlung mit Säuren nur 1—2 % Asparaginsäure erhalten werden. In den Leberzellen aber beobachten wir die Bildung von Glycogen und Glycose aus Eiweiss.[1]) Auch die Bildung des Milchzuckers findet bei blosser Eiweissfütterung statt. Die Bildung von Kohlehydraten aus Eiweiss wurde von Just auch für Keimlinge wahrscheinlich gemacht.[2]) Ja, auch die Fettbildung, welche unter gewissen Bedingungen aus Eiweiss im Thierkörper erfolgt[3]), mag auf einer vorausgehenden Erzeugung von Kohlehydraten beruhen; denn dass letztere in Fett übergehen können, ist wohl nicht mehr zu bezweifeln.

Obwohl nun die Bildung von Kohlehydraten aus Eiweiss im Thierkörper eine feststehende Thatsache ist — eine am eclatantesten bei der Diabetes Mellitus zu Tage tretende Erscheinung — so darf doch nicht angenommen werden, dass sie fertig gebildete Constituenten des Albumins sind; das Albumin ist kein Glycosid. Selbst Hlasiwetz und Habermann, welche Kohlehydrate als Constituenten der Proteïnstoffe vermutheten, kamen später zu dem Schlusse: „früheren Vermuthungen entgegen können Kohlehydrate bei seiner (Caseïn) Constitution nicht betheiligt sein.“ [4])

Wenn wir weiter die Produkte der regressiven Stoffmetamorphose betrachten, so begegnen wir darunter vielen, als deren Muttersubstanz das Eiweiss betrachtet werden muss, so z. B. dem Kreatin, der Inosinsäure[5]), den Körpern der

---

[1]) Siehe hierüber besonders die neueren Arbeiten von J. Seegen, Pflüg. Arch. 34, 388; Chem. Centralbl. 1884, S. 646 u. 876.

[2]) W. Detmer's Physiologie des Keimungsprocesses 1880, S. 152.

[3]) Man findet z. B. bei reichlicher Eiweissnahrung einen höheren Fettgehalt in der Milch.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 169, 165.

[5]) Die Inosinsäure hat noch wenig Beachtung gefunden. Ich fand, dass sie bei der Kalischmelze Essigsäure und Bernsteinsäure, bei der Behandlung mit salpetriger Säure einen schön kry-

Xanthingruppe. Es werden aber hier sowohl, als auch bei der Bildung von Allantoïn und Harnsäure neben oxydirenden auch synthetische Processe mitwirken.[1])

Viel Interesse bietet die Entstehung des Chinolin- und Indolcomplexes aus dem Eiweiss dar. Die im Hundeharne auftretende Kynurensäure, welche wohl nur aus Proteïnstoffen hervorgegangen sein kann, ist von Kretschy in Barth's Laboratorium als eine Oxychinolincarbonsäure erkannt worden. In geringer Menge entstehen, wie ich beobachtete, basische Körper von starkem Geruch nach Pyridinbasen beim Schmelzen von Eiweiss oder Pepton mit dem 3—4fachen Gewicht Chlorzink bei 220°—240°. Neben viel amorpher Substanz findet sich auch in dieser Schmelze eine geringe Menge aromatischer Oxysäuren, welche Millon's Reaction geben.

Indol und Skatol[2]) treten bekanntlich bei der Fäulniss und der Kalischmelze auf; dagegen gelang es bis jetzt noch nicht, diese Körper oder Derivate derselben bei der Einwirkung von Säuren oder des Trypsins auf Eiweiss aufzufinden. Diese Stoffe scheinen synthetischen Processen ihre Bildung zu verdanken und nicht, wie E. und H. Salkowsky an-

---

stallisirten Körper liefert, dessen weitere Untersuchung ich aufzunehmen hoffe, wenn mir mehr Material zur Verfügung steht.

[1]) Nach Kossel ist das Nucleïn die Quelle der Xanthinkörper, aus dem sie sich sehr leicht abspalten lassen. Dass sie indessen auch aus Eiweisskörpern entstehen können, beweist eine Untersuchung Salomon's, welche ergab, dass Lupinensamen Spuren oder nichts davon enthielten, die gebildeten Keimlinge aber ziemlich reich daran waren. Nach Drechsel ist die Entstehung aus Fibrin bei der Pankreasverdauung zweifelhaft. Indessen die Entstehung bei der Keimung ist nicht mehr zu bezweifeln; auch E. Schulze fand Xanthinkörper in den Keimlingen. Mir scheint das Eiweiss die primäre, das Nucleïn die secundäre Quelle der Xanthinkörper, welche im Nucleïn fertig existiren und nur locker gebunden sind, zu sein. Siehe über diese Frage Maly's Jahresber. 1879, S. 61; 1880, S. 102 u. 116; ferner dies. Journ. [2] 27, 358.

[2]) Besonderes Interesse muss es erregen, dass grosse Mengen Indoxyl- und Skatoxylschwefelsäure bei Diabetes Mellitus im Harne vorkommen. Siehe G. Otto, Chem. Centralbl. 1884, S. 492.

nehmen[1]), mit einem besonderen (dritten) Benzolkern im Eiweissmolekül zu präexistiren. — Die chemische Vielseitigkeit des Albumins deutet darauf hin, dass eine seltene Beweglichkeit der Atome und Atomgruppen ihm eigen ist, in Folge deren Atomumlagerungen und Zerreissung von Kohlenstoffketten einerseits, Neugruppirungen andererseits leicht ermöglicht werden. Deshalb bietet die Frage, was für Complexe im Eiweissmolekül präexistiren, ganz besondere Schwierigkeiten dar. Zudem trägt noch die bedeutende Grösse des Moleküls das Seinige bei, die Fragen verwickelter zu machen. Lieberkühn berechnete aus seinen umfassenden Studien[2]) die Formel $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$. Ich habe gezeigt[3]), dass auf Grund der von Harnack dargestellten Kupferverbindungen und der von mir dargestellten Silberverbindungen diese Formel verdreifacht werden muss, und dass die Lieberkühn'sche Formel wahrscheinlich dem Pepton entspricht; beide Substanzen scheinen auch nach den Untersuchungen R. Herth's in einem Polymerieverhältnisse zu einander zu stehen.[4]) Das Moleculargewicht des Albumins $(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_3$ ist demnach 4836. Noch höher ist dasjenige des Conglutins, welches Grübler zu 5081 berechnete. Der Uebersicht halber sei im Folgenden, wo immer von der Eiweissformel oder dem Eiweissmolekül die Rede ist, die einfache Lieberkühn'sche Formel angenommen.

---

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 7, 455.

[2]) Pogg. Ann. 86, 117 (1852).

[3]) Pflüg. Arch. 31, 399. Es mag hier kurz erwähnt werden, dass während nach Hammarsten das Caseïn Phosphor enthält, das gereinigte Albumin ganz frei davon ist, wie schon früher Lieberkühn fand und ich bestätigen kann. Das gewöhnliche, nicht gereinigte Hühnereiweiss enthält jedoch Spuren von Lecithin. Nucleïn, wenn überhaupt, kann darin nur in sehr minimalen Mengen enthalten sein.

[4]) Dass das Pepton ein kleineres Molekül als das Eiweiss besitzt, scheint mir auch aus seiner grösseren osmotischen Fähigkeit hervorzugehen. Sollte bei der Peptonbildung ausser der Depolymerisirung noch Wasseraufnahme nebenbei stattfinden, so wäre letztere jedenfalls noch so gering, dass sie durch analytische Resultate kaum genau festgestellt werden könnte. Auf gegentheilige Angaben hat R. Herth einige zutreffende Bemerkungen gemacht, im Bd. 90 der kais. Akad. d. Wiss., Wien 1884, Juniheft.

Eine bis jetzt noch ungelöste Frage ist die nach dem schwefelhaltigen Atomcomplexe. Bei der Behandlung von Eiweiss mit Salzsäure oder Trypsin werden zwar schwefelhaltige Substanzen im Rohleucin und der Mutterlauge davon bemerkt, welche mit Alkalien leicht H_2S abspalten, allein die Reindarstellung ist noch nicht gelungen. Aus der Thatsache, dass bei der Behandlung von Albumin mit Kalilösung nicht aller Schwefel als H_2S abgespalten wird, folgerten Manche, dass derselbe in zwei verschiedenen Verbindungsweisen vorhanden sei; indessen hier wären recht gut andere Erklärungen möglich. Seit Liebig's Streit mit Mulder gilt es noch immer als Dogma, dass es unmöglich sei, das Eiweiss (resp. Pepton) zu entschwefeln, ohne einen gänzlichen Zerfall des Moleküls herbeizuführen. Indessen, wer kann garantiren, dass dieses für immer unmöglich sein wird? Wir suchen vergeblich nach stichhaltigen Gründen, warum es unmöglich sein sollte. Zudem hat in neuerer Zeit M. Nencki in der That den Eiweissstoff mancher Spaltpilzarten frei von Schwefel befunden.[1]) Der Schwefel im Eiweiss ist sehr leicht oxydirbar, denn bei Behandlung des letzteren mit übermangansaurem Kali ist die erste Veränderung die, dass das Vermögen, mit Alkalien Schwefelwasserstoff abzuspalten, verloren geht. Wahrscheinlich geht die HS-Gruppe in die Sulfogruppe über; eine Abspaltung von Schwefelsäure jedoch findet erst statt, wenn jenes Oxydationsmittel mehr als in dreifacher Menge des Albumins und in der Wärme angewandt wird.

Werfen wir nun einen Blick auf die Verhältnisse des Stickstoffs. Durch Kochen des Albumins mit Kalilauge kann höchstens $^1/_9$ desselben als Ammoniak ausgetrieben werden; bei 150° aber mit Baryt unter Druck behandelt wird etwa $^1/_5$ als Ammoniak abgeschieden.[2]) Nasse, Hlasiwetz, Schützenberger folgern aus der leichteren Abspaltbarkeit eines Theiles des Stickstoffs, dass dieser nur locker, etwa wie in den Säureamiden oder Nitrilen, gebunden

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1884, S. 2605.

[2]) Schützenberger erhielt so aus 100 Grm. Albumin 4,2 Grm. NH_3 und 24 Grm. $BaCO_3$. Bull. Soc. Chim. [N. S.] 3, 23.

sei. Indessen ist dieser Schluss, worauf ich auch an anderer Stelle schon hingewiesen habe[1]), nicht ohne Weiteres berechtigt; denn wir kennen ja viele Fälle, in denen Körper mit mehreren gleich fest gebundenen Amidogruppen leicht aus $2\,NH_2$ ein NH_3, das entweicht, und eine Imidogruppe bilden.

Da bei Behandlung von Pepton mit salpetriger Säure im günstigsten Falle nur $^1/_3$ des vorhandenen Stickstoffs als Ammoniak entweicht, so folgt, dass nur der kleinere Theil der vorhandenen Stickstoffatome in der Amidform darin enthalten sind. — Eine stickstoffhaltige Atomgruppirung ist es ohne Zweifel, welche Anlass zur sogenannten Biuretreaction der Proteïnstoffe giebt. Diese Reaction ist indess nicht nur dem Biuret und den Proteïnstoffen eigenthümlich; denn sie wird auch mit mehreren Derivaten des Biurets[2]), ferner mit Asparaginsäureanhydrid[3]) und mit einigen Derivaten des Glycocolläthers[4]) erhalten. Guanidin, Kreatin, Harnsäure, Parabansäure, allophansaure Salze geben die Reaction nicht; dagegen giebt Oxamid, mit kalter Kalilauge übergossen, auf Zusatz von Spur Kupfersulfat eine schwache zwiebelrothe Färbung.

Als interessant muss hervorgehoben werden, dass während bei Zersetzung der Eiweisskörper durch Salz- oder Schwefelsäure jene, die Biuretreaction gebende Atomgruppirung bald zerstört wird, sie eine auffallende Beständigkeit bei Oxydation mit Permanganat zeigt, indem selbst bei Anwendung der dreifachen Menge des Oxydationsmittels die syrupösen Oxydationsprodukte des Albumins diese Reaction sehr schön liefern.[5])

---

[1]) Pflüg. Arch. 31, 395.

[2]) Nach mündlicher Mittheilung von Eug. Bamberger geben solche Derivate des Biurets, welche statt eines Sauerstoffatoms ein Schwefelatom oder eine Imidogruppe besitzen, noch die Biuretreaction, nicht dagegen solche, welche Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe durch Radicale ersetzt enthalten.

[3]) Grimaux, Maly's Jahresber. 1881, S. 3.

[4]) Curtius, Ber. Berl. chem. Ges. 1883, S. 755.

[5]) Die Beständigkeit in dieser Hinsicht wurde auch schon von Pott und von Brücke beobachtet.

Was den Sauerstoff betrifft, so ist es wohl das wahrscheinlichste, dass der grösste Theil desselben in Form von Hydroxylen im Eiweisscomplex enthalten ist, wofür mir die leichte Bildung von Kohlehydraten in der Leber zu sprechen scheint. Danilewsky[1]) nimmt Carboxylgruppen im Eiweiss an, indessen die Gründe für diese Annahme scheinen mir nicht hinreichend. Gar viele Stoffe ohne Carboxylgruppen besitzen die Fähigkeit, salzartige Verbindungen zu geben, besonders manche Imidoverbindungen. Die in den aus dem Eiweiss erhaltbaren Amidosäuren enthaltenen Carboxylgruppen können doch kaum fertig gebildet im Eiweisscomplex angenommen werden. Dass indessen mehrere Hydroxylgruppen durch den Einfluss von Säuren Carboxylgruppen liefern können, lehrt die Bildung von Levulinsäure und Ameisensäure aus Levulose.

Dass der Sauerstoff nicht in Form von Aldehyd- oder Ketongruppen vorhanden ist, geht besonders aus dem ganz indifferenten Verhalten des Albumins und Peptons gegen Hydroxylamin hervor. Diese Stoffe erweisen sich selbst nach wochenlanger Berührung mit alkalischer oder saurer Hydroxylaminlösung in allen ihren Eigenschaften unverändert. Auch wird eine für Aldehyde noch so empfindliche alkalische Silberlösung von reinem Eiweiss oder Pepton bei gewöhnlicher Temperatur nicht im mindesten reducirt.[2]) Erst bei längerem Erwärmen findet eine Reduction statt, wobei Produkte von sehr merkwürdigem Verhalten entstehen.[3]) Ich möchte deshalb darauf besonderen Nachdruck legen, dass Aldehydgruppen in dem Eiweiss

---

[1]) Archiv. des sciences phys. et nat. 1881.

[2]) Ein ganz anderer Fall liegt beim activen Eiweiss lebender Zellen, dem lebenden Protoplasma, vor. Dieses Eiweiss ist ein ausserordentlich labiler Körper, der sehr empfindlich für alkalische Silberlösung, sowie für Hydroxylamin ist und durch Atomumlagerung in das gewöhnliche — passive — Albumin übergeht. Siehe meine Mittheilungen in Pflüger's Archiv 1881—85; ferner die Schrift: Die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma, von O. Loew und Th. Bokorny, München 1882.

[3]) Siehe hierüber meine Mittheilung in den Ber. Berl. chem. Ges. 1883, S. 2708.

nicht vorhanden sind, weil Petri aus einer rothen Färbung mit einer alkalischen Lösung von Diazobenzolsulfosäure auf das Vorhandensein derselben schliessen will.[1]) Diese Reaction kann nicht als charakteristisch für Aldehyde angesehen werden; denn wie schon E. Fischer und Penzold fanden[2]), wird sie auch mit Aceton, Acetessigester, Phenol, Brenzcatechin und Resorcin erhalten. Ich erhielt dieselbe Reaction auch mit Glycerin, zuckersaurem Kali, Salicylsäure und Gallussäure, nicht dagegen mit Benzoësäure, Amidobenzoësäure, weinsauren Salzen, Guanidin, Parabansäure. Mit Pepton wird die Reaction, wie auch schon Petri angiebt, intensiver erhalten wie mit Eiweiss. Auch Tyrosin giebt die Reaction, aber die analoge Eiweissreaction kann nicht auf den Tyrosincomplex zurückgeführt werden. Ich fand nämlich, dass auch nach mässiger Oxydation (1:1) mit Permanganat die aus Eiweiss erhaltenen Produkte, welche Millon's Reaction nicht mehr geben, doch noch schön jene Diazobenzolsulfosäurereaction zeigen.

Eine weitere Frage ist die nach der Existenz von Benzolkernen im Eiweissmolekül. Betrachtet man die empirische Eiweissformel, so muss ein hoher Grad des Ungesättigtsein von Kohlenstoffaffinitäten auffallen, so dass entweder viele doppelte Bindungen oder gegenseitige Bindungen von mehr als je zwei Kohlenstoffatomen angenommen werden müssen. Mit diesem Ungesättigtsein scheinen zwei Thatsachen auf den ersten Augenblick im Widerspruch zu stehen, nämlich die auffallend geringe Menge von Benzolderivaten[3]) einerseits, und die verhältnissmässig grossen Mengen gesättigter Amidosäuren[4]) der Fettreihe andererseits. Von einiger Wich-

---

[1]) Zeitschr. physiolog. Chem. 8, 291. Vergl. damit auch die Mittheilung W. Zahn's, Ber. Berl. chem. Ges. Ref. 290 (1884).

[2]) Das. 1883, S. 657.

[3]) So liefert das Eiweiss bei Oxydation mit Permanganat nur 1,6 % Benzoësäure, und bei Spaltung mit Salzsäure weniger als 5 % Tyrosin.

[4]) Vergl. hier besonders Schützenberger's Angaben, Chem. Centralbl. 1875 und 1876.

tigkeit schien es mir, in Bezug hierauf die Menge Brom zu bestimmen, welche sich zum Eiweiss addiren kann. (Hierüber weiter unten.)

Es wird vielfach im Eiweissmolekül die Existenz zweier Benzolkerne, eines nicht hydroxylirten und eines hydroxylirten, angenommen; ersterer kommt bei Zersetzung des Albumins durch Säuren als Phenylamidopropionsäure (bei Oxydation als Benzoësäure) zum Vorschein, letzterer als Tyrosin. Vieles spricht zu Gunsten dieser Ansicht; indessen muss man doch berücksichtigen, dass stark ungesättigte Ketten leicht zur Ringbildung geneigt sind, wofür die neuere Chemie zahlreiche Beispiele geliefert hat. Ich möchte zur Ansicht hinneigen, dass beide Benzolkerne sehr weit vorgebildet sind, so dass schon ein kleiner Anstoss genügt, sie fertig zu bilden und aus dem Molekül loszulösen, dass aber wieder bei anderen Einflüssen die Fertigbildung der Ringe verhindert werden kann. Man vergegenwärtige sich nur, dass unter oxydirenden Processen häufig Kohlenstoffatome verbunden werden können[1]), Wasserstoffatome dabei zu wandern vermögen[2]) und wasserstoffreichere Atomgruppen entstehen.[3]) — Richtig ist, dass Benzoësäure auch bei sehr vorsichtiger Oxydation des Albumins entsteht, bei Vermeidung von Wärme, und von saurer oder stark alkalischer Beschaffenheit der Flüssigkeit; indessen die Menge bleibt weit hinter der Berechnung zurück, was in Anbetracht der Beständigkeit der Benzoësäure gegen Permanganat immerhin auffällig ist. Ich erhielt 1,6 %, Subbotin nur 1,5 %, während mindestens 7 % hätten erhalten werden müssen.

Dass der hydroxylirte Benzolkern im Eiweiss präexistirt,

---

[1]) Phenylacetylen giebt Diphenyldiacetylen (Baeyer); Cyanwasserstoff giebt Oxamid; Ameisensäure wird zu Oxalsäure.

[2]) So giebt Benzoylcarbinol Mandelsäure. Es wird also während der Oxydation die Gruppe CO zu CHOH. Siehe Ber. Berl. chem. Ges. 14, 2100 und 16, 1290. (Zincke, Plöchl.)

[3]) So fand z. B. A. Baeyer, dass Hydromellithsäure bei Oxydation Essigsäure liefert. Die Gruppe CH_2 wird also zu CH_3. Dass hierbei ein Nebenprocess unter Wasserspaltung vielleicht stattfindet, ändert am Gesammtresultat nichts.

wird aus der Fähigkeit des letzteren, Millon's Reaction zu geben gefolgert; da indessen die saure Mischung stark gekocht werden muss, so ist auch hier Vorsicht in der Schlussfolgerung nöthig. Für die Präexistenz derselben kann noch angeführt werden, dass ebenso leicht wie das Tyrosin durch Oxydation gänzliche Zerstörung erfährt, so auch jene Gruppe im Eiweiss, welche Veranlassung zu Millon's Reaction giebt. Es ist eine der ersten Wirkungen des Kaliumpermanganats auf Eiweiss, dass die Fähigkeit verschwindet, Millon's Reaction zu geben.

Was nun die Frage nach der Existenz von doppelten Bindungen betrifft, so ist zu bemerken, dass nascirender Wasserstoff nicht die mindeste Veränderung des Albumins oder Peptons herbeiführt. Dagegen addirt sich Brom. 100 Grm. käufliches Hühnereiweiss wurden im fein zerriebenen und gut getrockneten Zustande mit 50 Ccm. Brom unter Abkühlung gemischt und das Gemenge mehrere Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierbei machen sich nur sehr geringe Mengen HBr bemerklich.

Das Albumin verwandelte sich allmählich in eine halbflüssige Masse, welche selbst nach längerem Waschen mit Wasser gelb von locker gebundenem Brom blieb und noch lange Zeit stark nach Brom roch. Dieser Erscheinung des locker gebundenen Broms begegnen wir öfters, z. B. bei Salzen des Pyridins, Piperidins und Chinolins, also bei tertiär und secundär gebundenem Stickstoffe. Eine solche anhaltend mit Wasser gewaschene, aber noch gelb gefärbte und nach Brom riechende Portion ergab, bei 100° getrocknet, 24,02 % Brom.

0,517 Grm. gaben 0,292 Grm. AgBr.

Bei sehr lange fortgesetztem Auswaschen mit Wasser fängt die Substanz allmählich sich zu lösen an, ebenso wenn man durch Zink und Salzsäure oder durch primäres Natriumsulfit das locker gebundene Brom entfernt, wobei der Körper völlig weiss wird. Eine Portion des Präparates wurde mit concentrirter Lösung von Natriumsulfit in einer Reibschale durchgearbeitet bis zur Entfernung der gelben Färbung, hierauf noch mehrmals mit solcher Salzlösung behandelt, bis diese nur noch Spuren Brom aufnahm, dann mit Wasser

gewaschen, bis die Substanz sich zu lösen anfing, was freilich noch vor völliger Entfernung des Natriumbisulfits der Fall war. Das dann bei 100° getrocknete Präparat ergab noch 14,1 % Asche (Na_2SO_4); 0,748 Grm. gaben 0,244 Grm. AgBr, was nach Abzug der Asche = 16,16 % Brom entsprechen würde. Nur diese, durch Natriumbisulfit in der Kälte nicht entfernbare Menge Brom können wir als festgebundene betrachten. Auf Lieberkühn's Formel:

$$C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$$

bezogen, würde jene Menge Brom nur 4 Atomen Br entsprechen, daher nur auf zwei solche doppelte Bindungen deuten, welche durch Brom in einfache verwandelt werden können (verlangt 16,5 % Br).

Ueber den oben erwähnten gelben, noch locker gebundenes Brom enthaltenden Körper sei noch bemerkt, dass er sich unter Stickstoffentwickelung in Ammoniak löst und diese Lösung auf Zusatz von Säuren einen weissen Niederschlag giebt, der weniger Brom enthält als das mit Natriumbisulfit behandelte Bromalbumin; 0,638 Grm. gaben 0,198 Grm. AgBr = 13,10 % Br.

Weiter sei erwähnt, dass das Bromalbumin seinen Schwefel mit Alkali nicht mehr als H_2S abspaltet, Millon's Reaction nicht mehr giebt, wohl aber noch die Biuretreaction; dass ferner nach anhaltendem Kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler wohl ein Körper erhalten wird, der die wesentlichsten Eigenschaften des Leucins zeigt, aber keine Spur einer tyrosinähnlichen Substanz.

Das Eiweiss wurde zwar schon mehrmals in Bezug auf sein Verhalten zu Brom studirt, so von Hlasiwetz und Habermann[1]), von W. Knop[2]) und von Berwarth[3]), allein diese Versuche waren in ganz anderer Weise und mit ganz anderen Zielen angestellt. Die Ersteren erhitzten die Eiweissstoffe mit Brom und Wasser in verschlossenen Flaschen auf 50°, es war also Bromaddition, Substitution

[1]) Ann. Chem. Pharm. 159, 304.
[2]) Chem. Centralbl. 1875, S. 396.
[3]) Jahresber. d. Chem. 1879, S. 871.

durch Brom, Oxydation und Spaltung durch gebildete HBr zu berücksichtigen; die erhaltenen Produkte können daher unmöglich einer glatten Reaction entsprungen sein, sie bestanden aus Tribromessigsäure, Oxalsäure, Bromanil, Bromoform[1]), Leucin, Leucinimid, Asparaginsäure und Tribromamidobenzoësäure (?). Tyrosin konnte nicht gefunden werden. — Knop kochte eine Mischung von Brom, Bromwasserstoff und Eiweiss mit Alkohol; auch die Produkte hier können mannichfaltigen Einflüssen ihre Existenz verdanken.

Erhöhtes Interesse knüpft sich an den Leucin liefernden Complex, da von den aus Albumin erhaltbaren Amidosäuren Leucin weitaus das Hauptprodukt bildet. Nach Ansicht Schützenberger's ist, wie schon erwähnt, das Eiweiss ein complexes Ureïd, nach anderen ein Guanidinderivat und die mittelst Schwefelsäure, Salzsäure oder Aetzbaryt erhaltenen Amidosäuren sind in Form von Radicalen wesentlich vorgebildet im Eiweissmolekul enthalten. Wäre dieses richtig, so müsste bei monatelangem Stehen mit mässig concentrirter Schwefelsäure doch jedenfalls dieselbe Spaltung zu erreichen sein, wie bei kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Ich liess Eiweiss 6 Monate lang mit Schwefelsäure von 90, 80 und 60 % stehen ohne dass die Veränderung weiter gegangen wäre, als bis zur Peptonisirung. Ferner reducirt, wie ich mich an einer grossen Anzahl von Körpern überzeugt habe, jeder Körper, der die Gruppe $CH_3 - CH_2 -$ enthält, bei gewöhnlicher Temperatur Ueberosmiumsäure. Ich habe bis jetzt keine Ausnahme von dieser Regel entdecken können. Nun reducirt Leucin, Eiweiss (reines) aber nicht!

Ferner lässt sich einwenden, dass bei Präexistenz des Leucincomplexes das Eiweiss mit Permanganat auch Baldriansäure liefern müsste, was aber nicht der Fall ist. Neubauer[2]) hat Leucin[3]) mit Chamäleonlösung oxydirt und

[1]) Die Menge des gefundenen Bromoforms ist auffallend gross: aus Legumin 44,9 %, aus Eiweiss 29,9 %. Die Mengen der Bromessigsäure betrugen 16—22 %.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 106, 59.

[3]) Neubauer verwendete offenbar das aus Eiweiss erhaltene, nicht das synthetische Leucin. Ersteres dürfte nicht von der normalen

zwar erwärmte er die Mischung gegen Ende der Operation und setzte so lange von der Chamäleonlösung zu, bis die rothe Färbung stehen blieb. Er fand dann, dass Valeriansäure und Oxalsäure entstanden waren. Ich habe nun bei meinen zahlreichen Versuchen der Eiweissoxydation mit Permanganat niemals Valerian- oder Buttersäure wahrgenommen. Auch haben weder Städeler[1]), noch Lossen[2]), noch Subbotin[3]) etwas davon erwähnt. Nur Pott[4]) erwähnt bei Oxydation des Conglutins das Auftreten von Buttersäure. Nun mag das Conglutin in seiner Constitution ja abweichen von Albumin; es muss aber auch beachtet werden, dass Pott selbst angiebt, mehrmals das nicht vollständig gereinigte Präparat verwendet zu haben. Zudem fehlen auch die analytischen Data.

Für die Präexistenz des Leucincomplexes spricht nach Einigen, dass das Leucin auch durch Einwirkung eines ungeformten Ferments, des Trypsins, auf Eiweiss entsteht, die Wirkungen dieser Fermente seien aber lediglich hydrolytischer Natur. Dieser Einwand scheint mir nicht stichhaltig. Ich meine, man darf aus der uns wohlbekannten Wirkungsart dieser Stoffe auf Rohrzucker, Stärkemehl und Glycoside nicht direct auch auf die Wirkungen bei dem lockeren mit stickstoffhaltigen Atomgruppirungen durchsetztem Eiweissmolekul schliessen. Der Unterschied in der Wirkung ungeformter und geformter Fermente ist kein wesentlicher, sondern lediglich ein gradueller, wie auch L. Liebermann[5]) mit Recht hervorhob und an Beispielen erläuterte. Ein festerer Bau kann durch eine gewisse Kraft möglicherweise nur hydrolytisch gespalten werden, während

Capronsäure, sondern wahrscheinlich von der Methyl-Propyl-Essigsäure abstammen. Die von Schützenberger ebenfalls erhaltene Amidovaleriansäure gehört nach Lipp (Ann. Chem. Pharm. 211, 354) der normalen Kette an.

[1]) Dies. Journ. 1857, S. 252.

[2]) Lieb. Ann. 201, 372.

[3]) Chem. Centralbl. 1865, S. 594.

[4]) Dies. Journ. [2] 5 u. 6.

[5]) Chem. Centralbl. 1883, S. 283.

ein weniger fester durch dieselbe schon eine Zerreissung von Kohlenstoffketten und Atomumlagerung erfahren kann. Und wie leicht werden oft Kohlenstoffketten durch gewisse Verhältnisse im Molekül zerreissbar! Man denke nur an das Verhalten des Acetessigesters gegen Kalilauge, die Bildung von Milchsäure aus Glycose durch verdünntes Kali bei mässiger Temperatur (Nencki; Kiliani), die interessante so äusserst leicht in wässeriger Lösung vor sich gehende Spaltung der Isonitrosomalonsäure (Baeyer) und die Spaltung des Diacetonamins durch Einwirkung von Blausäure (Ber. Berl. Chem. Ges. 14, 1962).

Werthvolle Aufschlüsse über die Natur der im Eiweissmolekül vorhandenen Atomgruppirungen erhoffte man durch Oxydation zu erhalten. Betrachtet man nun die mittelst Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chromsäuremischung erhaltenen Körper, so können diese als Oxydationsprodukte derjenigen Amidosäuren aufgefasst werden, welche bei der tiefeingreifenden Schwefelsäurebehandlung entstehen. Man hat bei diesen Mitteln eben wieder zwei zugleich wirkende Factoren, die zersetzende Wirkung der Schwefelsäure und die oxydirende des Braunsteins oder der Chromsäure. Auch bei Anwendung von Salpetersäure allein kommen hier die zwei Factoren in Betracht, während die Anwendung von salpetriger Säure bei gewöhnlicher Temperatur eher geeignet war, neue Gesichtspunkte zu eröffnen. Bei diesem Process ist jedoch nur Pepton, nicht das Eiweiss, welches hierbei sofort coagulirt und sich der weiteren Einwirkung entzieht, verwendbar. Ein beiläufig angestellter Versuch lieferte mir unter starker Gasentwicklung einen gelben, amorphen schwerlöslichen Körper, welcher beim Erhitzen nach verbranntem Horn roch, Millon's Reaction noch lieferte, in Alkalien sich löste, durch reducirende Mittel farblos wurde und die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht gab. Mit Kalilauge erwärmt bildet er Schwefelkalium, hat also in dieser Beziehung noch das Verhalten des Albumins, resp. Peptons. Da er bei längerem Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure noch Leucin lieferte, so scheint mir, dass die im Leucin zum Vorschein kommende Amidogruppe

im Eiweiss selbst nicht als solche, sondern als secundär oder tertiär gebundener Stickstoff vorhanden ist.

Von allen Oxydationsmitteln schien das Kaliumpermanganat am meisten zu versprechen. Als es noch ein Dogma war, dass der Harnstoff ein directes Oxydationsprodukt der Eiweisskörper sei, als die schönen Entdeckungen Neucki's, Voit's, Salkowsky's, Knieriem's u. a. noch nicht gemacht waren, welche bewiesen, dass Amidosäuren und Ammoniaksalze im Körper der Säugethiere in Harnstoff übergehen, dass also letzterer ein synthetisches Produkt sei, glaubte man durch künstliche Oxydation Eiweiss ebenfalls in Harnstoff überführen zu können.[1])

Lossen, der die Oxydation mit Permanganat in sehr grossem Maassstabe ausführte — einmal mit 1000 Grm. Eiweiss — erhielt etwa 1 pro Mille Guanidin; doch darf daraus ebensowenig auf die Guanidinnatur, als aus Schützenberger's Resultaten auf die Harnstoffnatur des Albumins geschlossen werden. Letzterer erhielt bei Spaltung mit Barythydrat Kohlensäure und Ammoniak im Verhältniss von 1:2. Allein es liessen sich wohl mancherlei complexe Verbindungen denken, welche bei Zersetzungen ein solches Resultat geben könnten. Zudem hat weder Oxydation, noch „Spaltung" durch Trypsin in möglichst neutraler Lösung zum Harnstoff geführt.[2])

Ueber die wesentlichen Produkte, welche die Oxydation mit Permanganat liefert, wissen wir bis jetzt sehr wenig. Städeler[3]) und Subbotin[4]) erwähnen wohl Essigsäure und Ameisensäure, lassen aber die Frage, was für stickstoffhaltige Oxydationsprodukte entstehen, aus dem Spiele.

Lossen[5]) erwähnt amorphe Substanzen, Pott[6]) syrupöse stickstoffhaltige Säuren und was einigermassen von In-

---

[1]) Man sehe die Controverse zwischen Béchamp und Ritter einerseits, Städeler, Lossen, Loew, Tappeiner andererseits.

[2]) O. Loew in Pflüg. Arch. 31, 396.

[3]) Dies. Journ. 72, 251.

[4]) Chem. Centralbl. 1865, S. 593.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 201, 369.

[6]) Dies. Journ. [2] 5 u. 6.

teresse ist, eine geringe Menge Asparaginsäure. Ich versuchte daher hauptsächlich dieser stickstoffhaltigen Oxydationsprodukte halber von Neuem, mittelst Permanganat zu greifbaren Resultaten zu gelangen. — Der erste Versuch beschäftigte sich lediglich mit der Frage, ob Benzoësäure auch bei gewöhnlicher Temperatur, bei grosser Verdünnung und Vermeidung saurer oder stark alkalischer Reaction entsteht. 50 Grm. trocknes Hühnereiweiss in 1 Liter Wasser gelöst wurden mit 100 Grm. $KMnO_4$, in 2 Liter gelöst — beide Lösungen 12° warm — gemischt, wobei die Temperatur infolge der sofort vorsichgehenden Einwirkung auf 16° stieg. Die Entfärbung des Chamäleons war aber selbst nach 6 Tagen Stehen bei 12°—18° nicht vollständig, weshalb etwas primäres Natriumsulfit zugesetzt wurde. Das klare wasserhelle Filtrat wurde mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und sofort mehrmals mit grossen Mengen Aether ausgeschüttelt, der abgehobene Aether dann mit Kalilauge behandelt und letztere wiederum, nach dem Ansäuern, mit Aether geschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdunsten eine Krystallmasse, welche beim Umkrystallisiren rein erhalten wurde und sich als Benzoësäure erwiess, deren Menge = 1,6 % des angewandten Albumins entsprach.[1]) Alle Eigenschaften stimmten überein, ferner wurde der Schmelzpunkt zu 120° und der Silbergehalt des Silbersalzes zu 47,2 % gefunden, während 47,16 % Ag verlangt werden.

0,216 Grm. gaben, bei mässiger Temperatur getrocknet, beim Glühen 0,102 Grm. Ag.

Beim folgenden Versuche wurde die Menge des Chamäleons verringert, und das Hauptaugenmerk auf die gebildeten Fettsäuren gerichtet. 100 Grm. fein zerriebenes, bei 50° getrocknetes Hühnereiweiss wurde zuerst mehrere Tage mit Chloroform kalt stehen lassen, um die im Hühnereiweiss gewöhnlich vorkommenden Spuren von Lecithin zu entfernen, dann in 1600 Grm. Wasser gelöst und das Filtrat mit einer Lösung von 100 Grm. $KMnO_4$ in 1600 Grm. Wasser bei

---

[1]) Subbotin, welcher $3\frac{1}{2}$ mal so viel $KMnO_4$ als Eiweiss anwandte und in der Wärme operirte, erhielt, wie oben erwähnt, 1,5 %.

12° gemischt. Die Entfärbung war nach 12 Stunden vollendet, beim Oeffnen der Flasche zeigte sich kein Druck. Das Filtrat vom Mangansuperoxydhydrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure so lange versetzt, als noch ein Niederschlag (A) enstand, das Filtrat hiervon aber mit Kalilösung wieder genau neutralisirt und eingedampft. Die vom auskrystallisirtem schwefelsaurem Kali abgegossene syrupöse Mutterlauge wurde mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, wobei ein zäher Niederschlag (B) ausfiel, und die davon abgegossene Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Barytwasser genau neutralisirt und zur Krystallisation eingeengt. Die gebildeten Krystalle waren schwer in Alkohol, leicht in Wasser löslich; die wässrige Lösung derselben reducirte Silber- und Mercuronitrat beim Erwärmen, Sublimat wurde zu Calomel. Beim Behandeln mit Schwefelsäure machte sich der scharfe Geruch der Ameisensäure bemerklich, dagegen konnte keine Spur eines ranzigen Beigeruchs nach Butter- oder Baldriansäure wahrgenommen werden.

Die syrupöse Mutterlauge der Krytalle, die wesentlich aus ameisensaurem Baryt bestanden, gab ebensowenig beim Ansäuern[1]) einen ranzigen Geruch. Die Hauptmasse dieser Mutterlauge wurde mit etwas Alkohol versetzt, wobei ein Theil ausgefällt wurde (I), die abgegossene Flüssigkeit verdunstet zur Trockne (II) und beide Fractionen bei 110° getrocknet.

I. 0,428 Grm. gaben 0,397 Grm. $BaSO_4$ = 54,53 % Ba.
II. 0,188 „ „ 0,174 „ „ = 54,43 „ „

Essigsaurer Baryt enthält 53,7 % Ba, es lag hier also essigsaurer Baryt mit noch geringer Beimengung von ameisensaurem Baryt vor.

Bei Wiederholung des Versuches wurde das Destillat der flüchtigen Säuren in 3 Fractionen aufgefangen, jede für sich mit Na_2CO_3 neutralisirt und nach dem Einengen mit Silbernitrat versetzt und bis zur Zerstörung der Ameisensäure erwärmt und noch heiss filtrirt. Die beim Erkalten

[1]) Der dabei auftretende Geruch erinnerte lediglich an Essigsäure.

sich ausscheidenden Silbersalze wurden. bei gelinder Wärme getrocknet, auf ihren Silbergehalt geprüft.

I.	0,119 Grm.	gaben	0,077 Grm.	Ag = 64,7 %	Ag.
II.	0,194 „	„	0,126 „	„ = 64,9 „	„
III.	0,140 „	„	0,090 „	„ = 64,6 „	„

Essigsaures Silber verlangt 64,4 % Ag.

Es lag also keine höhere Fettsäure als Essigsäure vor; auch bei den späteren Versuchen, welche mit grösseren Mengen $KMnO_4$ ausgeführt wurden. habe ich niemals Butter- oder Baldriansäure bemerken können.

Der Destillationsrückstand wurde mit alkoholhaltigem Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten eine aus Nadeln bestehende, in Wasser leicht lösliche Krystallmasse zurückliess, welche weder Benzoësäure noch Bernsteinsäure enthielt, sondern lediglich aus Oxalsäure (1,4 Grm.) bestand, wofür nicht nur das Verhalten gegen Kalksalze sprach, sondern auch die Analyse ihrer Kalkverbindung. Diese gab bei 100° getrocknet 27,30% Ca:

0,520 Grm. gaben 0,357 Grm. $CaCO_3$.

Die Verbindung C_2O_4Ca, H_2O enthält 27,39 % Ca.

Während nun bei Anwendung gleicher Theile $KMnO_4$ und Albumin noch keine Benzoësäure entstanden war, wurde dieselbe doch bei weiterer Behandlung der mit etwas Alkalizusatz in Wasser gelösten Niederschläge A und B (siehe oben) mit Chamäleon erhalten, doch fehlte auch hier unter den Oxydationsprodukten jede Spur Butter- oder Baldriansäure. Jene Niederschläge A und B sind stickstoffreich, riechen beim Verbrennen nach verbranntem Horn, geben nicht Millon's-, wohl aber die Biuretreaction, enthalten Schwefel, der aber mit Kalilauge nicht als H_2S abgespalten wird, und sind offenbar noch hoch complicirten Charakters. Sie bestehen aus einem Gemenge; wenigstens gelang es mir, A in 2 Theile zu trennen, einen schon durch Essigsäure fällbaren Theil und einen, der durch diese Säure nicht, sondern erst durch die stärkere Schwefelsäure gefällt wird. Bei Steigerung der Mengen $KMnO_4$ liefert das Albumin immer weniger dieser Niederschläge, statt deren treten syrupöse

stickstoffhaltige Säuren auf, welche ebenso wie jene Körper in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen sind.

Wenngleich nun jene Niederschläge A und B wenig zu weiteren Studien einluden, so schien es mir doch interessant genug, ihr Verhalten gegenüber den zersetzenden Einflüssen starker Säuren zu prüfen. Ich oxydirte nun 100 Grm. Eiweiss mit 150 Grm. $KMnO_4$ in der oben beschriebenen Weise, stellte mir die Niederschläge A und B dar und erwärmte sie nach dem Trocknen 12 Stunden mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade. Die Lösung wurde dann zur Trockne gebracht, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Bleihydroxyd gekocht, das Filtrat mit H_2S entbleit, dann nach Entfernung des noch vorhandenen H_2S durch Kochen der Rest des noch vorhandenen HCl mittelst Ag_2O entfernt und das mit H_2S entsilberte Filtrat eingedampft. Nun zeigten sich überraschender Weise bei A sowohl als bei B leucinartige Krystallisationen in der für das unreine Leucin so charakteristischen Kugelform. Auch das Verhalten beim Erhitzen, das wollige Sublimat, der eigenthümliche Geruch dabei, ferner die Scherer'sche Reaction schien auf Leucin hinzuweisen. Indess das Verhalten der Kupferverbindung, welche nach der Ausscheidung wieder leicht in warmem Wasser löslich war, deutete in beiden Fällen auf das nächst niedere Homologe, die Amidovaleriansäure. Die aus A erhaltene Krystallmasse[1]) wurde mehrmals umkrystallisirt, dann mit Kupferhydroxyd bis zur Sättigung gekocht. Da die dunkel lasurblaue Flüssigkeit beim Erkalten nichts ausfallen liess, so wurde eingeengt, wobei ein Kupfersalz erhalten wurde, welches nach dem Umkrystallisiren und Trocknen einen Gehalt von 21,26 % Cu ergab. 0,308 Grm. lieferten 0,082 Grm. CuO. Nun verlangt Leucinkupfer = 19,62 % Cu; amidovaleriansaures Kupfer = 21,48 % Cu. Auch die Bestimmung des Cl in der salzsauren Verbindung, welche mit der nöthigen Vorsicht dargestellt und umkrystallisirt wurde stimmte auf Amidovaleriansäure.

---

[1]) Die Mutterlaugen davon schienen niedere Homologe zu enthalten, doch gelang deren Isolirung nicht.

0,146 Grm. der salzsauren Verbindung gaben 0,133 Grm. AgCl = 22,5 % Cl; die Verbindung $C_5H_{11}NO_2$, HCl enthält 23,1 %.

Bei den folgenden Versuchen wurde die Menge des Permanganats vermehrt bei gleichzeitiger Steigerung der Temperatur. 100 Grm. Eiweiss wurden in 1 Liter Wasser gelöst (Temp. = 15°), ferner 100 Grm. $KMnO_4$ in 1,5 Liter bei 25°. Nach der Mischung stieg die Temperatur auf 35°. Am folgenden Tage wurde zu dem bereits farblos gewordenen Gemisch von 18° eine 59° warme Lösung von noch 200 Grm. $KMnO_4$ in 2 Liter Wasser gegeben und gut umgerührt; die Mischungstemperatur war 36,5°, also fand kaum eine Wärmebildung mehr statt. Da die Entfärbung nur sehr langsam fortschritt, wurde die berechnete Menge Schwefelsäure zugesetzt, um alles Kalium des $KMnO_4$ zu binden und auf 65° erwärmt. Die so nach kurzer Zeit entfärbte Flüssigkeit, wurde noch warm filtrirt, das Filtrat mit Kalilauge neutralisirt und die beim Eindampfen auf ein kleines Volum sich ausscheidenden Krystallmassen (K_2SO_4) entfernt. Zuletzt blieb eine syrupöse Mutterlauge, welche weder mit essigsaurem Kupfer, noch mit Quecksilberchlorid, noch mit Phosphorwolframsäure, dagegen mit Bleizucker einen Niederschlag gab. Sie gab nicht Millon's, dagegen in intensiver Weise die Biuretreaction. Die Hauptmasse des Syrups sind offenbar stickstoffhaltige Säuren, bei denen jedoch weder Trennung durch Lösungsmittel, noch partielle Fällung der Barytverbindungen, noch Fällung mit Bleisalzen zur Gewinnung gut charakterisirter Verbindungen führte. Ich prüfte auf Beimengungen der verschiedensten Art und fand, dass offenbar weder Amidosäuren noch Butter-, Baldrian- oder Capronsäure vorhanden waren. Jedoch liessen sich Essigsäure, Benzoësäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure[1]) und Ammoniak nachweisen. Die Hauptmasse des Syrups wurde mit concentrirtem heissen Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, und der Niederschlag, der aus bern-

[1]) Diese Säure ist bis jetzt bei Oxydation des Eiweisses noch nicht beobachtet worden; dagegen bildet sich nach Mühlhäuser bei Oxydation mit Königswasser Fumarsäure (Ann. Chem. Pharm. 90, 171).

steinsaurem und oxalsaurem Baryt bestand, entfernt. Zur Flüssigkeit wurde noch Baryt in ziemlichem Ueberschusse gegeben und die Mischung in einer Flasche mit engem Halse 6 Stunden lang gekocht. Hierbei entwickelte sich fort und fort Ammoniak, und vermehrte sich der am Boden sitzende Niederschlag (a). Dieser wurde abfiltrirt, und das Filtrat mit weiterem Barytzusatze noch 18 Stunden gekocht, wobei von Neuem ein Niederschlag (b) sich bildete und noch eine grosse Menge Ammoniak sich langsam abspaltete. Die Fähigkeit, die Biuretreaction zu geben, war nun verschwunden. Der Niederschlag (a) bestand im Wesentlichen aus einem Gemenge von kohlensaurem und schwefligsaurem[1]) Baryt; (b) war lediglich kohlensaurer Baryt. Die vom Niederschlag (b) abfiltrirte Flüssigkeit, vom überschüssigen Baryt durch Schwefelsäure genau befreit, löste jetzt Kupferhydroxyd mit tiefblauer Farbe auf, gab tiefe Braunfärbung mit Eisenchlorid und reducirte Mercuronitrat, was auf die Bildung von Amidosäuren deutete. In der That schied die zum Syrup eingeengte Flüssigkeit bald reichlich die so charakteristischen, auf Leucin oder Amidovaleriansäure deutenden kugeligen Krystallmassen aus. Das Verhalten der Kupferverbindung deutete auf letztere, was auch die Analyse bestätigte. Mit Thierkohle entfärbt und wiederholt umkrystallisirt, zuletzt aus mit etwas Ammoniak versetztem Alkohol, dann bei 100° getrocknet, gab die Substanz folgende Zahlen:

0,105 Grm. gaben 0,089 Grm. H_2O nnd 0,200 Grm. CO_2.
0,149 „ „ 15,8 Ccm. N bei 725 Mm. Bar. und 22° T.

	Gefunden.	Verlangt für $C_5H_{11}NO_2$.
C	51,94 [2])	51,28
H	9,42	9,40
N	11,50	11,96
O	—	27,36
		100,00

[1]) Die schweflige Säure wurde nicht nur durch den Geruch, sondern auch durch Ueberführung in H_2S durch Zink und Salzsäure erkannt. Offenbar ist also der Schwefel des Albumins trotz der weitgehenden Oxydation noch im organischen Complex gewesen.

[2]) Es scheint hier also trotz des wiederholten Umkrystallisirens

Um zu entscheiden, ob diese Verbindung identisch mit der von E. Schulze aus Lupinenkeimlingen erhaltenen [1]) ist, wären weitere Studien nöthig; die Haupteigenschaften stimmten so weit, dass die Identität wahrscheinlich ist.

Es liegt nahe, das Verschwinden der Fähigkeit, die Biuretreaction zu geben, mit der Spaltung der syrupösen stickstoffhaltigen Säuren in CO_2, NH_3 und Amidovaleriansäure in Beziehung zu bringen und in jenen Säuren als Hauptmasse Uramidovaleriansäure zu vermuthen. Nur weitere Studien können diese Frage entscheiden; erwähnt sei indess, dass Uramidosäuren — ich versuchte allerdings nur Hydantoïnsäure — die Biuretreaction nicht geben.

Bei weiterer Steigerung der Menge $KMnO_4$ verringerte sich die Menge der syrupösen Körper, es trat mehr CO_2, Bernsteinsäure, Essigsäure und Ammoniak auf. 100 Grm. Eiweiss, gelöst in 2 Liter Wasser, wurden mit 400 Grm. $KMnO_4$, gelöst in 8 Liter, welche diesmal schon vor dem Mischen mit der Eiweisslösung den Zusatz der zur Bindung des Kaliums nöthigen Schwefelsäuremenge erhalten hatten, gemischt. Die Temperatur stieg auf 30°; doch die Entfärbung war selbst nach 4 Tagen nicht vollständig; weshalb nochmals kurze Zeit erwärmt wurde. Die vom Spitzbeutel ablaufende klare Flüssigkeit wurde nun direct, ohne ein Einengen vorzunehmen mit Mercurinitrat gefällt (I). Das Filtrat hiervon lieferte nach dem Neutralisiren mit Soda von Neuem einen Niederschlag mit demselben Reagens (II). Das Filtrat hiervon, eingedampft auf 1 Liter, gab wieder einen Niederschlag mit diesem Reagens (III). [2])

---

noch immer eine geringe Menge einer C-reicheren Verbindung im Präparat vorhanden gewesen zu sein.

[1]) Die Auffindung dieser Verbindung in den Axenorganen der Lupinenkeimlinge von E. Schulze hat deshalb ein erhöhtes Interesse, weil bei der Keimung Spaltung und Oxydation vielfach neben einander verlaufen. Es ist wohl möglich, dass sie hier aus bereits partiell oxydirtem Proteïnstoff entsteht.

[2]) Das Filtrat von III wurde mit H_2S vom Hg befreit und, mit Kali neutralisirt, eingedampft. Neben Kaliumsulfat und Nitrat war besonders essigsaures und bernsteinsaures Salz vorhanden. Die Biuretreaction wurde mit dieser Flüssigkeit nicht mehr erhalten.

Ferner wurde das Mangansuperoxydhydrat, welches trotz des langen Auswaschens noch immer viel organische Materie enthielt, mit einer 0,5 procentigen Kalilösung kalt extrahirt und das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Essigsäure ebenfalls mit Mercurinitrat gefällt (IV). Diese 4 Niederschläge wurden nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt und in der Wärme mit H_2S zersetzt. Beim Einengen der Filtrate von I, II und IV schied sich eine schwerlösliche Substanz aus, welche dem mikroskopischen Habitus und dem chemischen Verhalten nach überall dieselbe war; in I war sie in grösster Menge vorhanden. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Ausscheidung aus I abfiltrirt (F), aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und so vollkommen farblos erhalten. Dieser in kaltem Wasser äusserst schwer lösliche Körper verflüchtigte sich beim Erhitzen ohne Verkohlung, gab mit Kalilauge gekocht viel Ammoniak, während die dann mit Essigsäure neutralisirte Lauge mit Chlorcalcium einen Niederschlag vom Verhalten des oxalsauren Kalkes lieferte. Die Vermuthung, dass in jener schwerlöslichen Substanz Oxamid vorlag wurde auch durch die Analyse bestätigt.

0,102 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,505 Grm. Platinsalmiak = 31,29 % N.

Oxamid verlangt 31,81 % N.

0,150 Grm. des auf die eben beschriebene Weise erhaltenen Kalksalzes gaben 0,102 Grm. $CaCO_3$ = 27,20 % Ca.

Oxalsaurer Kalk, bei 100° getrocknet, verlangt 27,39 % Ca.

Das hier eigenthümlicherweise auftretende Oxamid ist jedenfalls ein synthetisches Produkt, entstanden aus gebildeter Blausäure unter Oxydation und Wasseraufnahme. Ich hatte in der That bei diesem Eiweissoxydationsversuch einen deutlichen an Blausäure und Cyan erinnernden Geruch wahrgenommen. Dass Blausäure sehr leicht in Oxamid übergeht, ist bekannt; schon Wasserstoffsuperoxyd bewirkt dieses (Attfield). Ich glaube, man darf hier noch einen Schritt weiter gehen und das von Lossen aus Eiweiss erhaltene Guanidin ebenfalls auf einen synthetischen Process zurückführen; die durch Oxydation erhaltenen Reste CN und NH_2

verbinden sich im Status nascens zu Cyanamid, welches bei weiterer Ammoniakeinwirkung das Guanidin liefert.

Aus dem obenerwähnten Filtrat (F) wurde die Schwefelsäure mit Baryt genau ausgefällt, aus dem Filtrat die vorhandene HCl[1]) durch Ag_2O, und das mit H_2S entsilberte Filtrat, welches neben viel organischer Materie noch salpetersaures Ammoniak enthielt, zum dünnen Syrup eingedampft. Da sich aus diesem sauer reagirenden Syrup selbst nach 8 Tagen nichts Krystallisirtes abschied, wurde er wieder verdünnt und mit heiss gesättigtem Barytwasser so lange versetzt, als noch ein Niederschlag ausfiel. Dieser erwies sich als bernsteinsaurer Baryt; denn mit Salzsäure versetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt hinterliess dieser beim Verdunsten eine in Wasser leicht lösliche, schön krystallisirte Säure, welche beim Erhitzen stechende, zum Husten reizende Dämpfe verbreitete, ein schwerlösliches Kalksalz, dagegen ein leicht lösliches Magnesiasalz gab, und deren neutrale Alkalisalze mit Eisenchlorid einen tiefbraunen Niederschlag lieferten. Die umkrystallisirte Säure schmolz genau bei 180°. Ihr Natronsalz wurde mit Chlorbarium gefällt und der gewaschene Niederschlag, bei 100° getrocknet, auf den Ba-gehalt untersucht.

0,1281 Grm. gaben 0,1002 Grm. $BaCO_3$ = 54,29 % Ba.
Bernsteinsaurer Baryt verlangt 54,15 % Ba.

Das Filtrat vom oben erhaltenen Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt scheint unter anderem Oxaminsäure enthalten zu haben; denn beim Kochen mit Natronlauge entstand viel oxalsaures Salz. Die Niederschläge II und IV waren viel geringer als I, und lieferten im Wesentlichen dieselben Resultate. (III) gab kein Oxamid, dagegen auch Bernsteinsäure. Nach Asparaginsäure suchte ich hier ebenso vergeblich, wie bei I und II.

Resumé.

1) Es ist undenkbar, dass die vielen verschiedenen Körper, welche unter verschiedenen Einflüssen aus Eiweiss ent-

[1]) Aus dem geringen NaCl-Gehalt des Hühneralbumins stammend.

stehen können, alle mehr oder weniger vorgebildet in diesem Molekül enthalten seien. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass das Eiweiss infolge specifischer Atomstellungen eine solche Beweglichkeit besitzt, dass leicht zu Neugruppirungen Veranlassung gegeben wird. Die Frage, was für Atomgruppirungen fertig gebildet im Eiweiss existiren, ist deshalb mittelst unserer meisten gewöhnlichen Methoden schwierig zu entscheiden.

2) Der Sauerstoff ist nicht in Form von Keton- oder Aldehydgruppen im gewöhnlichen — passiven — Eiweiss enthalten. Die Diazobenzolsulfosäurereaction wird nicht nur mit Aldehyden, sondern auch mit vielen anderen Substanzen erhalten.

3) Während bei Zersetzung des Albumins durch Säuren oder starke Basen der Stickstoff in Form von Amidogruppen und Ammoniak zum Vorschein kommt, ist im Eiweiss resp. Pepton der Stickstoff höchstens zu ein Drittel in Form von Amidogruppen vorhanden.

4) Trotz des äusserst ungesättigten Charakters des Kohlenstoffcomplexes im Albumin addiren sich auf 1 Molekül (der einfachen Lieberkühn'schen Formel) nur 4 Atome Brom zu einer einigermassen stabilen Verbindung. Die Vermuthung, dass vielfach mehr als je 2 Kohlenstoffatome im Eiweiss in wechselseitige Bindung treten, erhält daher eine gewisse Berechtigung.

5) Die Ansicht, dass das Leucin als Radical im Eiweiss bereits präexistirt, findet im Verhalten des letzteren gegen Ueberosmiumsäure und gegen Kaliumpermanganat keine Stützpunkte.

6) Die ersten Veränderungen des Albumins bei Oxydation mit Kaliumpermanganat sind, dass die Fähigkeit, den Schwefel als Schwefelwasserstoff abzuspalten und Millon's Reaction zu geben, verschwindet. Bei weiterer fortschreitender Oxydation verschwindet auch die Fähigkeit, mit Phosphor-Wolframsäure einen Niederschlag zu geben.

7) Die Endprodukte der Oxydation mit Kaliumpermanganat sind: Benzoësäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Blausäure (resp. Oxamid), Kohlensäure und

Ammoniak. Bernsteinsäure war bis jetzt noch bei keiner Oxydation des Albumins beobachtet worden.

8) Zwischen dem Eiweiss und diesen Endprodukten liegen amorphe und syrupöse stickstoffhaltige Körper von Säurecharakter, welche unter dem Einfluss starker Basen oder Säuren als Hauptprodukt Amidovaleriansäure liefern.

Pflanzenphysiologisches Institut in München, im Februar 1885.

Ultramarinblau aus Kieselerde (ohne Thonerde) auf feurigem Wege I;

von

Fr. Knapp.

Die Meinung, dass nicht nur der Kaolin, sondern auch die wesentlichen näheren Bestandtheile desselben ein Blau nach Art des Ultramarin gäben, ist mehrfach geäussert oder behauptet worden. Am frühesten wohl, nämlich gleich nach dem Aufkommen des Ultramarins überhaupt, und am bestimmtesten von Gmelin, der eine eingehende Vorschrift für die Darstellung eines Ultramarinblau aus Kieselerde (ohne Thonerde) mittheilt (Gmelin, Handbuch der Chemie 4. Aufl. Bd. II, S. 425). Sie lautet:

„Man mengt gleiche Theile gefällte Kieselerde, kohlensaures Natron und Schwefel (alle im trocknen Zustande gedacht) mit soviel Natronlauge, als zur Lösung der Kieselerde nöthig ist, stampft das Gemenge in den Tiegel, den man rasch zum Glühen erhitzt und eine Stunde lang in heftigem Glühen erhält. Die erhaltene blaugraue Masse wird beim nachherigen Rösten schön blau."

Der ganzen Ausdrucksweise nach schienen keine besonderen Schwierigkeiten bei der Ausführung obzuwalten.

Um 100 Gewichtstheile Kieselerde zu lösen, sind erforderlich 51,2 Gew.-Th. Natron[1]); in 100 Thln. Carbonat sind

[1]) 1 At. Natron löst als Aetznatron stets 2 At. Kieselerde auf.

58,5 Gew.-Th.; beides zusammen 109,7 Gew.-Th. Die Vorschrift entspricht daher:

	Kieselerde	Natron	Schwefel
	100 Gew.-Th.	109,7	100 "
oder	1 At.	1,07 At.	1,89 At.
also wohl	1 At.	1 At.	2 At.

Eine Mischung wurde genau nach den Gewichtsverhältnissen der Vorschrift in der Art hergestellt, dass man das Aetznatron, das Natriumcarbonat, die Kieselerde und den Schwefel gleichzeitig in einem Mörser mischte und zur Trockne brachte. Das Aetznatron war in Form starker Lauge, die Kieselerde in Form von ausgewaschener, auf dem Filter völlig abgetropfter Gallerte. Bei dem starken Wassergehalt derselben (er betrug noch 92,17 pCt., zu welchem noch das Wasser der Aetzlauge hinzukommt) wurde die Mischung völlig flüssig. Die Gallertform der Kieselerde wurde gewählt zum Zwecke innigerer Mischung der Bestandtheile; zu dem gleichen Zwecke zerrieb man die Mischung während des Eintrocknens wiederholt. Man erhielt so ein homogenes gelbes Pulver und stampfte dasselbe — wiederum streng nach der Angabe Gmelin's — fest in einen Porzellantiegel, schloss den Tiegel mit einem passenden Deckel und setzte ihn in eine eiserne Muffel (zur Kapellenprobe) ein. Von dem Zeitpunkte an, wo die Muffel glühend erschien, blieb der Tiegel eine Stunde im Feuer. Obwohl die Temperatur nur die der hellen Rothgluth war und in keiner Weise einem „heftigen Glühen" entsprach, so war die Probe doch vollkommen zu einer schmutzig gelbbraunen, etwas blasigen Schlacke zusammengeflossen, die natürlich keine Aussicht auf Bildung von Blau durch Rösten gab.

Das Ergebniss war das gleiche, als man eine zweite Probe derselben Mischung auf dem Muenkebrenner glühte. Die vorgeschriebene „rasche Erhitzung" brachte sie unfehlbar zum Fluss; dagegen war das Verhalten günstiger bei langsamem Erhitzen. Als man das Gemenge erst einige Zeit auf dem Bunsenbrenner und dann auf dem Muenkebrenner oder in der Muffel erhitzte, erhielt man statt der geschmolzenen Schlacken ein poröses, gut zerreibliches Glüh-

produkt, nach Art der Ultramarinmutter, aber nicht von graublauer, sondern nur graulicher Farbe. Dieser besseren Beschaffenheit ungeachtet, liess sich die Masse ebensowenig durch Rösten in Dampf von brennendem Schwefel oder in Chlorwasserstoffgas blau brennen; sie blieb theils graulich, theils nahm sie eine braune Farbe, ähnlich wie getrocknete Gartenerde, an.

Ein anderer Weg, die Mischung herzustellen, wurde versucht, indem man zuerst die Kieselerde in der Aetzlauge auflöste, die Lösung zur Consistenz eines Syrups verdampfte und diesem das Carbonat zufügte. Es entstand eine teigige Masse, der man, nachdem sie bis zur Zerreiblichkeit eingetrocknet war, die Schwefelblumen zumischte. Eingestampft in einen Tiegel wie vorher, zuerst auf dem Bunsenbrenner vor-, dann auf dem Muenkebrenner fertig geglüht — in der Muffel trat auch bei vorsichtigem Feuern starke Sinterung ein — verhielt sich die Masse noch gutartiger. Sie war porös, lose, sehr gut zerreiblich, auch graublau angelaufen, aber nur an der Oberfläche; die Farbe im Innern war durchaus braun, wie bei Ultramarinmutter. Sie liess sich aber eben so wenig blau brennen, wie die vorhergehende.

Verschiedene weitere Versuche mit der Gmelin'schen Vorschrift im Sinne der Abänderung der Glühtemperatur, sowie einer noch homogeneren Mischung der Rohstoffe führten zu keinem besseren Ergebniss. Dass der Grad der Gleichmässigkeit und Innigkeit der Mischung einen entscheidenden Einfluss ausübe, war übrigens von vornherein nicht wahrscheinlich; denn Ultramarinmischung aus Kaolin, wenn auch absichtlich oder zufällig schlecht gemischt, giebt beim Rösten zwar ein mangelhaftes Produkt mit weissen Flecken etc., aber doch stets entschieden Blau.

Ein wichtiger Wink lag in der Beobachtung, dass die geglühten Mischungen nach Gmelin, mit ihrer Unfähigkeit durch Rösten Blau zu geben, sich auch durch Chlorwasserstoffsäure nicht (oder nur höchst unvollkommen) aufschliessbar erwiesen, obwohl durchaus der Vorschrift gemäss nur gefällte, in Aetznatronlauge lösliche Kieselerde zur Anwendung gekommen war.

Um eine festere Grundlage zur Beurtheilung derartiger Erscheinungen zu gewinnen, war es erforderlich, dies Verhalten der Mischungen von Kieselerde und Natriumcarbonat im Feuer mit den dabei auftretenden Erscheinungen zu studiren. Als Material diente reiner gemahlener, zur höchsten Feinheit abgeschlämmter Quarz mit reinem Natriumcarbonat, zunächst für sich, ohne Schwefel. Man bestimmt stets den Gewichtsverlust des möglichst gleichförmigen Gemisches des Carbonates mit dem Quarzmehl im Glühen, selbstverständlich nachdem Alles bis zu constantem Gewicht vorher bei 110° getrocknet war. Die Mischungen wurden im Platintiegel auf dem Brenner von **Muenke** geglüht. Vorversuche erwiesen zwei Stunden helle Rothgluth zum Abschluss der gegenseitigen Einwirkung mehr als genügend. Um die Vergleichbarkeit der Glühprodukte hinsichtlich der Temperatur zu wahren, liess man die Stellung des Gashahns am Brenner für die ganze Versuchsreihe unverrückt, so dass die Flamme stets gleiche Höhenentwicklung und Beschaffenheit beibehielt. Die Versuche beginnen mit einem grossen Ueberschuss von Natriumcarbonat — dem siebenfachen Gewicht des Quarzes — und gehen dann stufenweise mit abnehmendem Carbonat bis nahe zum halben Gewicht des Quarzes herab.

No.	Angewendet, wasserfrei: Quarz Grm.	Natr.-Carbon. Grm.	Glühverlust Grm.	Auf 1 At. SiO_2 ausgetriebene At. Kohlensäure	Beschaffenheit des Glühproduktes.
1	0,485	3,239	0,529	1,49	dünnflüssig, zerfliesslich
2	0,530	2,964	0,537	1,33	
3	0,485	2,938	0,437	1,37	
4	1,011	2,516	0,840	1,13	gesintertes Korn in ausgesaigertem Natriumcarb.
5	0,480	1,142	0,389	1,10	
6	1,001	1,891	0,741	1,01	poröse; zerreiblich, im Feuer ungeschmolzen stehend
7	1,014	1,819	0,742	1,00	
8	2,976	5,259	2,166	0,99	
9	0,990	1,763	0,715	0,98	
10	0,987	1,140	0,470	0,65	mit ebnem Spiegel geschmolzenes klares Glas
11	1,001	0,501	0,209	0,28 .	höckeriges klares Glas
I.	II.	III.	IV.	V.	

Vorstehende Tabelle enthält eine übersichtliche Zusammenstellung der Ergebnisse und zwar Col. II und III die Gewichtsmengen des angewendeten Quarzes mit dem jedesmaligen Zusatz von Natriumcarbonat, beide wasserfrei; Col. IV den Glühverlust, den das Gemisch im Feuer erlitten. Dieser Glühverlust entspricht der ausgetriebenen Kohlensäure, welche das Maass ist für das von der Kieselsäure gebundene Natrium. In Col. V ist berechnet, wieviel Atome Kohlensäure von 1 At. SiO_2 ausgetrieben wurden.

Die Ergebnisse scheiden sich in vier Kategorien nach dem Verhalten der Glühprodukte:

No. 1, 2 und 3 waren im Feuer dünnflüssig, wie Wasser, erstarrten zu einer strahlig krystallinischen Masse, ganz wie Natriumcarbonat für sich, nur nicht so durchscheinend, sondern mehr porzellanartig opak.

No. 4 und 5 hatten sich in einen gesinterten Kern, umflossen von ausgesaigertem Carbonat, geschieden.

No. 6, 7, 8 und 9 standen vollkommen im Feuer und bildeten eine nicht gesinterte, weiche, höchst poröse, ohne Knirschen zerreibliche, schneeartige Masse.

Die beiden letzten Glühprodukte endlich waren zu lauterem, farblosem, homogenem Glas geschmolzen, No. 10 mit ebenem Spiegel, No. 11 höckerig uneben. Jenes war also im Feuer noch vollkommen, dieses nur unvollständig geflossen.

Es springt nach diesen Ergebnissen sogleich in die Augen, dass nur in einem Falle das Glühprodukt ungeschmolzen in der Rothgluth — der Temperatur der Ultramarinfabriken — steht; in dem Falle nämlich, wo auf 1 At. Kieselerde 1 At. Natron gebunden wird, also SiO_2, Na_2O entsteht. Aller Wahrscheinlichkeit nach entsteht überhaupt keine andere Verbindung und wird auch bei Ueberschuss von Carbonat nicht mehr als 1 At. Kohlensäure ausgetrieben. Allerdings verloren die Gemenge No. 1, 2 und 3 sämmtlich etwas mehr, so dass anscheinend von 1 At. SiO_2 nicht 1 At., sondern 1,4 At. Kohlensäure ausgetrieben werden. Es ist dies aber ohne Zweifel lediglich ein Beobachtungsfehler und zwar das Spiegelbild von zwei Nebenerscheinungen, die sich

gerade nur bei Ueberschuss von Carbonat besonders geltend machen, nämlich:

1) die in der hellen Rothgluth bereits nicht mehr völlige Feuerbeständigkeit des frei bleibenden Carbonates;

2) die Entwicklung der Kohlensäure in dem bereits geschmolzenen und dünnflüssigen Carbonat unter Aufbrausen, wodurch feine Sprühtröpfchen — auch aus dem bedeckten Tiegel — entführt werden.

Nach einem Controlversuche verliert Natriumcarbonat, zuerst in heller Rothgluth eingeschmolzen, dann gewogen und darauf noch zwei Stunden der hellen Rothgluth ausgesetzt, 0,5 pCt. seines Gewichts durch Verflüchtigung. Der dadurch entstehende Zuwachs an Glühverlust deckt übrigens den in Rede stehenden Ausfall nur zum weitaus kleinsten Theile; er ist vielmehr überwiegend auf Rechnung der zweiten Ursache zu setzen, mit um so grösserer Wahrscheinlichkeit, als bei den Versuchen No. 6—9 incl., wo nur ein unmerklicher Ueberschuss[1]) an Natriumcarbonat vorhanden war und damit die Möglichkeit der Verflüchtigung und des Versprühens so gut wie ganz, also auch ein Ueberschuss des Glühverlustes über 1 At. CO_2 wegfiel.

Demnach gäbe es bei der Aufschliessung der Kieselerde je nach dem Gewichtsverhältniss des zugesetzten Carbonates drei Fälle: es entsteht entweder SiO_2, Na_2O ohne Weiteres, oder es bleibt mit diesem ein Ueberschuss von Carbonat, die sich mit einander vermischen, oder endlich, es bleibt neben dem Silicate SiO_2, Na_2O ein Ueberschuss von Kieselerde, die — obgleich beide für sich feuerbeständig — im Gemenge zu Glas zusammenschmelzen; dieses Glas ist um so strengflüssiger, je reicher sein Gehalt an Kieselerde.

Sämmtliche Glühprodukte sind leicht in Chlorwasserstoff aufschliessbar, selbst in Wasser bei der Siedhitze völlig löslich. Nur bei No. 11 ist beides nicht mehr der Fall.

---

[1]) Er beträgt in:

No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
0,044	0,013	0,017	0,016 Grm.

Von den Glühprodukten der oben mitgetheilten Tabelle, aus Kieselerde und Natron, ist nur ein einziges, welches den Anforderungen der Ultramarinbildung entspricht, nämlich in Rothgluth vollkommen chemisch aufgeschlossen wird und, ohne zu schmelzen oder auffallend zusammenzusintern, eine lockere, poröse, leicht zerreibliche Masse bildet. Es ist dies jenes Gemisch (No. 6, 7, 8 und 9) entsprechend dem Atomverhältniss $SiO_2 : Na_2O$. Eben dieses Atomverhältniss liegt auch der Vorschrift von Gmelin zu Grunde, wie oben nachgewiesen. Es war um so mehr zu erwarten, dass man damit unter Zusatz von Schwefel eine Ultramarinmutter und weiterhin Ultramarinblau erhalten würde.

Zu dem Ende mengte man das Glühprodukt aus gleichen Atomen Kieselerde und Natriumcarbonat — nachdem man sich von seiner vollkommenen Aufschliessbarkeit in Säure überzeugt hatte — mit der vorgeschriebenen Menge Schwefel und erhielt es auf dem Muenkebrenner $^1/_2$ Stunde lang auf der Rothgluth. Es entstand eine höchst lose, poröse, am Porzellantiegel nirgend anhaftende, gleichmässig braune, sehr pyrophorische Masse, ganz in der Art einer gut gelungenen Ultramarinmutter, nur ohne blauen, violetten oder grünen Anflug. Mit kochendem Wasser aufgenommen, geht der grössere Theil der Kieselerde, namentlich nach Entfernung des Schwefelnatriums, in Lösung, ein geringer Theil bleibt ungelöst. — Vergeblich suchte man dieses, allen Erfolg versprechende geschwefelte Produkt zu bläuen. In einem Glasrohr im Strom von Dämpfen brennenden Schwefels oder Chlorwasserstoffsäure erhitzt, verwandelte es sich unter Entzündung in einen schmutzig weissen Rückstand, ohne irgend eine Entwicklung von Blau, während eine gleichzeitig eingebrachte, daneben liegende Probe von wirklicher Ultramarinmutter sich sofort bläute.

In dem Gedanken, dass es möglicherweise auf besondere unscheinbare Einzelnheiten ankomme, änderte man die Behandlung im engeren Anschluss an die Gmelin'sche Vorschrift. Die Gewichtsverhältnisse blieben dieselben, nur wurde der Quarz nicht vorläufig mit dem Natriumcarbonat geglüht, sondern nur mit diesem sammt dem Schwefel gleichzeitig

gemischt. Die Mischung verhielt sich bei der gleichen Glühtemperatur entschieden leichtflüssiger und schmolz zu einem etwas blasigen Glühprodukt zusammen.

Bei einer dritten Abänderung wurde der Quarz mit fertig geschmolzener Natriumschwefelleber innigst gemischt, in dem Verhältniss, dass die Kieselerde und das Natrium des Polysulfurets der Leber wiederum der Verbindung SiO_2, Na_2O entsprachen. Die Mischung schmolz bei derselben Rothgluth, wie vorher, zu einer dichten, braun glänzenden, aber noch uneben geflossenen Schmelze zusammen. Bei Behandlung derselben mit Wasser ging die Kieselerde zum Theil in Lösung, der Rest war unlöslich. Es fehlte hier, abgesehen vom Mangel an aller Porosität, an vollständiger Aufschliessung der Kieselerde.

Im folgenden Versuche ersetzte man daher den Quarz durch in Kalilauge völlig lösliche Kieselerde. Diese wurde mit so viel Natriumschwefelleber zusammengerieben, dass das Natrium des Polysulfurets im Verhältniss zur Kieselerde wie 1 At.: 1 At. stand. Die Mischung sinterte sehr stark in der Rothgluth zu einer gelbbraunen, fest an der Tiegelwand haftenden Masse. Sie liess sich ganz mit kochendem Wasser aufweichen; die Lösung enthält viel Kieselerde, ein anderer Theil Kieselerde bleibt aber unlöslich als Rückstand. Dieser Theil hat auffallender Weise auch seine Löslichkeit in Aetzkali verloren.

Das Resultat ist dasselbe, wenn man anstatt Schwefelleber die Mischung nimmt, woraus sie geschmolzen wird, nämlich gleiche Theile Natriumcarbonat und Schwefel.

Dass starke Sinterung der Proben, noch mehr Schmelzung, die Möglichkeit des Blauröstens an sich ausschliessen, bedarf kaum ausdrücklicher Erwähnung.

Es gelang mir nach Allem in keiner Weise, nach der Gmelin'schen Vorschrift ein der Ultramarinmutter ähnliches Produkt zu erzielen, welches sich mit Säureanhydriden blau rösten lässt.

Eine andere neuere Angabe über ein Ultramarinblau mit blosser Kieselerde (ohne Thonerde) rührt von Rick-

mann her.[1]) Das von ihm angeblich erhaltene Produkt bildet die ganze Grundlage und den Schlusspunkt seiner Speculationen über die „Constitution" des Ultramarins. Um so auffallender erscheint es, dass er es demungeachtet nicht der Mühe werth gehalten, für die Darstellung seines Kieselerde-Ultramarins irgend eine Anweisung oder Mittheilung zu machen, wenn man nicht die unbestimmte Bemerkung, dass das „Gelingen von der richtigen Regulirung der Temperatur abhänge", dahin rechnen will. Man glühe „ein Gemenge von NaS_2 und Na_2SiO_3", dies ist Alles, was man erfährt; es klingt, als ob die Buchstaben-Symbole selbst in den Tiegel geworfen und geglüht werden sollten. Während doch bei Versuchen im Bereich dieser Fragen alle Einzelnheiten, alle kleinen Umstände und Modificationen des Verfahrens in hohem Grade entscheidend sind, erfährt man nichts über die Materialien, welche als Na_2S gedient[2]), nichts über die Bereitung des kieselsauren Natrons, nichts über Mischung beider und über die weitere Behandlung, ebensowenig über Beschaffenheit und Verhalten des Produktes, welches nachher mit Chlorwasserstoffgas gebläut werden soll.

Auch was das Verhalten von dem gebläuten Produkt anlangt, so beschränkt sich die Mittheilung auf die logisch unmögliche Behauptung, es sei „in seinen Eigenschaften vollständig mit dem Ultramarinblau identisch"! Mit Rickmann's Angaben lässt sich sonach nichts anfangen, namentlich wenn man bedenkt, dass die Produkte der Vorschrift nach Gmelin schon sehr mangelhaft in der Rothgluth stehen und dazu nimmt, dass in der Vorschrift von Rickmann auf gleichviel Kieselerde noch weit mehr, nämlich doppelt so viel Natron kommt.

Es soll mit vorstehenden Ausführungen nicht gesagt sein, dass Ultramarinblau mit blosser Kieselerde, ohne Thonerde, durch Glühen der betreffenden Gemische und nachheriges Rösten gar nicht existire, wohl aber, dass seine Bil-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 2013.

[2]) Alle bekannten Darstellungen von Einfach-Schwefelnatrium geben Produkte, welche mit Säure Schwefel fallen lassen.

dung von einer Menge von Umständen und Bedingungen abhängt, welche die betreffenden Autoren nicht erkannt, also auch nicht angegeben haben, von denen nichtsdestoweniger das Gelingen des Präparates nach Vorschrift ganz und gar abhängt. Wie die mitgetheilten Beobachtungen erweisen, ist das Verhalten von Mischungen aus gleichviel Natron und Kieselerde für sich anders als bei Gegenwart von Schwefel bez. Schwefelnatrium, anders bei Quarz als bei löslicher Kieselerde, anders bei langsam gesteigerter als bei rasch wirkender Rothgluth.

Braunschweig, Februar 1885.

Ueber die Darstellung der dem rothen und dem gelben Blutlaugensalz analogen Chrom- und Manganverbindungen;

von

Odin T. Christensen.

Während das gelbe Blutlaugensalz schon seit mehr als hundert Jahren bekannt ist, und während über sechzig Jahre verflossen sind, seit L. Gmelin das rothe Blutlaugensalz entdeckte, waren die diesen Salzen entsprechenden Chrom- und Manganverbindungen in früheren Zeiten ziemlich unbekannt. Obwohl in den letzten zwanzig Jahren bezüglich ihrer Darstellung einige Fortschritte gemacht worden sind, bezüglich der Chromverbindungen durch die Arbeiten von Stridsberg[1]) und Kaiser[2]), und in Bezug auf die Manganverbindungen durch die schönen Untersuchungen von Eaton und Fittig[3]) und später von Descamps[4]), war es doch nicht

[1]) Öfversigt öfv. svenska Vetensk. Akad. Handl. 1864, S. 461.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 170.
[3]) Das. 145, 157.
[4]) Ann. chim. phys. [5] 24, 178.

ohne Interesse, einige Bildungsverhältnisse dieser Salze näher zu studiren.

1) Chromidcyankalium, $K_6Cr_2Cy_{12}$.

In der französischen Uebersetzung von Liebig's „Organische Chemie“ findet sich eine Angabe von Böckmann, nach welcher die Lösung eines Chromoxydsalzes in wässerigem Kali nach Uebersättigung mit Blausäure eine Flüssigkeit giebt, welche an der Luft braunroth wird und gelbe Krystalle absetzt, welche durch Krystallisation gereinigt werden; dieselben haben die gleiche Form wie das rothe Blutlaugensalz. Auch Berzelius erwähnt dieses Salz, aber weder er noch Böckmann giebt die Zusammensetzung desselben auf Grund einer Analyse; daher untersuchte Stridsberg dieses Salz genauer. Zu dessen Darstellung ging er, wie Berzelius, von dem Kaliumchromchlorid aus, indem er eine concentrirte warme Cyankaliumlösung mit einem Ueberschuss des genannten Salzes versetzte; nach dem Digeriren und Filtriren zeigte die Flüssigkeit eine rothe Farbe und setzte safrangefärbte Krystalle ab, welche nach Stridsberg an der Luft nach kurzer Zeit ihre Farbe ändern und hellgelb werden; er meinte, dass diese Farbenänderung von einer Zersetzung herrühre, und analysirte daher sogleich das Salz, nachdem er es zwischen Filtrirpapier getrocknet hatte. Wie wir später sehen werden, liegt hier keine Zersetzung vor, da das reine Salz gerade hellgelb ist; vielmehr rührt die Safranfarbe von einer Verunreinigung her; doch zeigen die Analysen Stridsberg's gute Uebereinstimmung mit der Formel $K_6Cr_2Cy_{12}$.

Etwa gleichzeitig mit Stridsberg hat Kaiser ausgedehnte Untersuchungen über die Doppelcyanide des Chroms ausgeführt. Zur Darstellung von Chromidcyankalium empfiehlt er Chromalaun und chemisch reines Cyankalium zu verwenden; das bei dem Processe gebildete schwefelsaure Kali wird durch Eindampfen der Mischung und Zusatz von Weingeist grösstentheils entfernt, und das gebildete Chromidcyankalium durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. — Ich habe früher Kaiser's Methode angewandt und dabei

gefunden, dass sie ein reines und gutes Produkt liefern kann; die Ausbeute wird jedoch durch das wiederholte Umkrystallisiren bedeutend vermindert. Uebrigens habe ich es empfehlenswerth gefunden, das schwefelsaure Kali durch Abkühlen der Lösung in einer Kältemischung anstatt durch Zusatz von Weingeist zu entfernen.

Von Nachtheil ist es, dass sich bei dieser Darstellungsweise ein Nebenprodukt bildet, welches, obwohl es schwerer löslich als das Chromidcyankalium ist, doch nicht ohne wiederholtes Umkrystallisiren entfernt werden kann. Ich dachte daher anstatt des Chromalauns eine Lösung von essigsaurem Chromoxyd von bestimmtem Gehalte zu verwenden, obwohl die Darstellung einer solchen Lösung mehr Zeit erfordert; zugleich meinte ich, dass man anstatt des chemisch reinen Cyankaliums das (in Handel gehende) 98 %-haltige Cyankalium verwenden könne. — Bei der Einwirkung von Lösungen dieser Salze auf einander bildet sich essigsaures Kali und Chromidcyankalium; die letztere Verbindung fordert 3,2 Thle. Wasser zur Lösung, während die erstere in ihrem halben Gewicht Wasser löslich ist. — Die Bedingungen sind hier demnach günstiger, indem das Nebenprodukt viel löslicher in Wasser ist und daher vollständig in der Mutterlauge verweilt, und dabei von den ausgeschiedenen Krystallen vom Chromidcyankalium durch Waschen mit ziemlich concentrirtem Weingeist entfernt werden kann, worin es löslich ist, während das Chromidcyankalium, obwohl in verdünntem Weingeist löslich, von concentrirtem Weingeist beinahe gar nicht aufgenommen wird.

Ich empfehle daher die folgende Darstellungsweise, welche mir gute Resultate geliefert hat: 50 Grm. gepulvertes Kaliumbichromat werden mit 50 Ccm. Weingeist (95 %) in einem hohen Becherglase übergossen und danach mit 200 Ccm. höchst conc. Salzsäure versetzt; durch Umrühren tritt eine stürmische Reduction ein, und nachdem diese zu Ende ist, wird die freie Säure auf dem Wasserbade abgedampft; und nach Zusatz von Wasser wird Chromoxydhydrat, wie gewöhnlich, durch Ammoniak gefällt und gewaschen. Das Chromoxydhydrat wird dann, noch feucht, in Essigsäure auf

dem Wasserbade gelöst, und die Lösung, um überschüssige Säure zu entfernen, beinahe zur Trockne bei gelinder Wärme eingedampft und mit Wasser auf 250 Ccm. verdünnt. Die so gebildete Lösung von essigsaurem Chromoxyd wird nach und nach in eine beinahe kochende Lösung von 200 Grm. 98proc. Cyankalium in 600—700 Ccm. Wasser gegossen, welche sich in einem Kolben befinden, um Zutritt der Kohlensäure der Luft so weit wie möglich zu verhindern; nach kurzem Erhitzen und Umschütteln wird die Lösung filtrirt, und das dunkle Filtrat wieder in den Kolben gebracht und bis auf 600—700 Ccm. eingedampft, doch so, dass sich nach Abkühlen und Stehen keine breiartige Krystallmasse bildet, sondern im Laufe von zwölf Stunden eine reichliche grosskrystallinische Masse sich ausscheidet. — Diese Krystallmasse wird, nachdem die beinahe schwarzbraune Mutterlauge decantirt worden ist, mit ein wenig Wasser gespült und, wenn sie eine hellere Farbe angenommen hat, in der vierfachen Menge kochenden Wassers gelöst; nach Filtriren der Lösung wird sie über directem Feuer zu sehr heftigem Kochen erhitzt, wobei sich Chromoxydhydrat abscheidet; die kochende Flüssigkeit wird durch kochenden Warmwassertrichter filtrirt, so dass man zwischen dem Aufgiessen die Lösung im Kochen hält.

Das Filtrat setzt beim Abkühlen eine reichliche Menge hellgelber Krystalle ab, welche nach Decantiren der Mutterlauge zwischen Filtrirpapier getrocknet und dann mit einer Mischung von 2 Vol. Weingeist (95 %) und 1 Vol. Wasser und zuletzt mit reinem Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Die Mutterlauge wird wieder heftig gekocht und auf dieselbe Weise behandelt, und giebt dann abermals Krystalle, welche wie oben angegeben behandelt werden, und man fährt so fort, bis das Produkt nicht mehr hinlänglich rein ist. Wünscht man ein sehr reines Produkt, so müssen die auf diese Weise gewonnenen Krystalle noch einmal umkrystallisirt werden.

Die anfänglich beinahe schwarze Mutterlauge giebt beim Eindampfen ein Rohprodukt, welches bei obiger Behandlung noch eine kleine Portion von dem Salze giebt. Die ganze

Ausbeute betrug 45 Grm. Chromidcyankalium aus 50 Grm. Kaliumbichromat.

Das reine Salz besitzt, wie auch Kaiser angiebt, eine hellgelbe Farbe und ist im Wasser klar löslich. Ueber Schwefelsäure krystallisirt, bildet es überaus schön entwickelte Krystalle. Theoretisch sollte die Ausbeute mehr als das doppelte betragen; die braunschwarze Mutterlauge enthält demnach grössere Mengen von Chrom in einer Verbindung, welche nicht auf diese Weise gewonnen wird; vielleicht zeigt es sich auch hier, dass wir zwei Arten von Chromidcyankalium haben, wie wir auch zwei Reihen von anderen Chromoxydsalzen kennen, von welchen die eine leichter als die andere krystallisirt erhalten wird; das gelbe Chromidcyankalium sollte dann den violetten Chromoxydsalzen entsprechen, während das in der Mutterlauge gelöst bleibende dunklere Salz den grünen Chromoxydsalzen analog sein sollte. — Doch ist dies nur eine Vermuthung, welche nicht genau experimentell bestätigt worden ist. — Der einzige Uebelstand bei der oben genannten Darstellungsweise ist der, dass die Darstellung der Lösung von essigsaurem Chromoxyd auf die genannte Weise ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt, wenn man nicht frisch gefälltes Chromoxydhydrat vorräthig hat.

Unter diesen Umständen wird man auch auf die später unter Chromocyankalium besprochene Weise essigsaures Chromoxydul darstellen können, und danach dieses Salz zum Oxydsalz oxydiren. Diese Methode ist schneller ausführbar, erfordert aber mehr Apparate zu ihrer Ausführung.

2) Manganidcyankalium, $K_6Mn_2Cy_{12}$.

Diese Verbindung ist früher nach der Methode von Eaton und Fittig dargestellt worden, indem Manganocyankalium entweder bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder beim Erhitzen der Lösung oxydirt wurde. Diese Methode giebt ein sehr befriedigendes Resultat. Indessen war es nicht ohne Interesse zu untersuchen, ob die von mir[1]) dargestellten Manganoxydsalze nicht direct zum Ziele führen

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 14.

konnten. Es zeigte sich dabei, dass es bei Anwendung dieser Salze möglich war, das Manganidcyankalium im Laufe weniger Stunden zu gewinnen.

Bei den ersten Versuchen, welche ich in der angegebenen Richtung ausgeführt habe, ging ich von dem essigsauren Manganoxyd aus. 10 Grm. 98proc. Cyankalium wurden in 30—40 Ccm. Wasser gelöst und die Lösung beinahe bis zum Kochen in einem Becherglase erhitzt; zu der heissen Lösung wurden dann nach und nach 3 Grm. gepulvertes essigsaures Manganoxyd, $\overset{VI}{Mn_2}O_6 . (C_2H_3O)_6 + 4 H_2O$, unter stetem Umrühren hinzugefügt; die Lösung nahm sogleich beim ersten Zusatz eine gelbe Farbe an, und es ist sehr wahrscheinlich, dass zuerst eine Reduction eintritt; bei weiterem Zusatz wurde sie aber tiefbraun, und ein wenig Manganoxydhydrat schied sich aus, welches jedoch beim Zusatz von einem Stückchen festes Cyankalium und Umrühren der Mischung wieder gelöst wurde. Nach Filtriren der tiefbraunen Lösung und Abkühlen schieden sich rothbraune Nadeln von Manganidcyankalium aus, welches mit einer concentrirten Cyankaliumlösung, worin es schwer löslich ist, gewaschen wurde, und dann zwischen Filtrirpapier gepresst und an der Luft getrocknet.

Da indessen das essigsaure Manganoxyd etwas schwierig darzustellen ist, so wird man zweckmässiger das normale phosphorsaure Manganoxyd, $\overset{VI}{Mn_2}(PO_4)_2 + 2H_2O$[1], anwenden können, da dieses Salz sich nach der von mir angegebenen Methode[1]) leicht und schnell aus salpetersaurem Manganoxydul und Phosphorsäure darstellen lässt; das normale phosphorsaure Kali, welches als Nebenprodukt bei der Zersetzung mit Cyankalium gebildet wird, ist sehr leicht löslich und belästigt nie das Auskrystallisiren des Manganidcyankaliums.

60 Grm. 98proc. Cyankalium wurden unter Erhitzen in 200 Ccm. Wasser gelöst, und die Lösung beinahe bis zum Kochen erhitzt; dann wurden 15 Grm. normales phosphor-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 20.

saures Manganoxyd in drei Portionen eingetragen; nach einigen Minuten, innerhalb welcher Zersetzung eintrat und ein dunkler Niederschlag sich ausschied, wurden 15—20 Grm. festes Cyankalium in grösseren Stückchen hinzugefügt und wieder auf dem Wasserbade erhitzt; dabei wurde eine tiefrothe Lösung gebildet, welche nach Filtriren so gut wie gar nichts auf dem Filter hinterliess und nach Stehen in der Kälte eine bedeutende Menge Krystalle von Manganidcyankalium lieferte. Diese wurden, wie oben erwähnt, mit Cyankaliumlösung gewaschen und zwischen Filtrirpapier gepresst. Die Mutterlauge lieferte nach kurzem Eindampfen auf dem Wasserbade und langsamer Abkühlung eine bedeutende Krystallmasse, welche auf dieselbe Weise behandelt wurde.

Zur Reinigung können die Krystalle in cyankaliumhaltigem Wasser gelöst werden und wieder von dieser Lösung auskrystallisiren. Wendet man zur Lösung eine Cyankaliumlösung an, welche 1 Thl. Cyankalium auf 4 Thle. Wasser enthält, so bemerkt man, dass beim Erhitzen eine deutliche Reduction eintritt, indem die Lösung die hellgelbe Farbe annimmt, welche für die Lösung des Manganocyankaliums eigen ist; fügt man dann Wasser hinzu und erhitzt weiter, so wird die Lösung wieder roth, indem sich Manganoxydhydrat ausscheidet, und nach dem Filtriren erhält man Krystalle von Manganidcyankalium. — Das Cyankalium zeigt sich demnach hier als Reductionsmittel. Wird das Manganidcyankalium in einer kalten Cyankaliumlösung gelöst, so bildet sich eine rothe Lösung, welche über Schwefelsäure schöne Krystalle liefert.

3) Chromocyankalium, $K_8Cr_2Cy_{12} + 6H_2O$.

Bezüglich dieses Salzes ist es zweifellos, dass allein Descamps es in reinem Zustande dargestellt hat; zwar beschreibt Moissan[1]) ein Salz, welches er Chromocyankalium nennt und aus Chromoacetat und Cyankalium darstellt; da aber das Salz hellgelb ist, und da alle von Moissan mit grosser Sorgfalt untersuchten Eigenschaften des Salzes mit

[1]) Compt. rend. 93, 1079.

denen des Chromidcyankaliums zusammenfallen, so ist es überwiegend wahrscheinlich, dass er das letztgenannte Salz unter den Händen gehabt hat, und dass bei der Darstellung eine Oxydation vielleicht auf Kosten des Wassers stattgefunden hat. Auch bemerkt Moissan selbst, dass die Analyse ihm die Formel $K_8Cr_2Cy_{12}$ gegeben hat, und dass somit das Salz wasserfrei sein sollte; es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, dass die Chromverbindung wasserfrei ist, da die entsprechenden Eisen- und Manganverbindungen wasserhaltig sind; zugleich bemerkt auch Moissan, dass die Analyse nicht genau der gegebenen Formel entspricht, und untersucht man seine analytischen Resultate genauer, so findet man, dass die Procentzahlen zwischen denen liegen, welche den Formeln $K_8Cr_2Cy_{12}$ und $K_6Cr_2Cy_{12}$ entsprechen.

Um die Frage zu beantworten, habe ich essigsaures Chromoxydul aus Chromchlorür und essigsaurem Natron nach Moissan's Methode dargestellt, indem ich den von mir[1]) angegebenen Apparat zur Reduction von Chromchlorid mittelst Zink verwendet habe, welche bei der Darstellung von Chromammoniakverbindungen Anwendung findet, indem ich in diesem Falle die gebildete Lösung von Chromchlorür durch Wasserstoffdruck in eine gesättigte Lösung von essigsaurem Natron übertrieb, welche sich in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche befand. Aus 50 Grm. dichromsaurem Kali erhielt ich auf diese Weise eine bedeutende Menge von essigsaurem Chromoxydul, und ich kann diese Methode zur Darstellung dieses Salzes sehr empfehlen. — Nachdem das essigsaure Salz mit Kohlensäurewasser geschüttelt war, wurde es in eine Lösung von 1 Thl. 98proc. Cyankaliums und 4 Thln. Wasser gebracht, welche sich in einer von Wasserstoff durchströmten Flasche befand und ein wenig erwärmt war; die Flasche wurde dann mit Schnee abgekühlt und nach dem Abkühlen wurde ein grosses Stück festes Cyankalium hinzugefügt; während dieses sich unter Umschütteln löst, scheidet sich ein reichlicher dunkelblauer, krystallinischer Niederschlag aus, welcher Manganocyankalium sehr ähnlich ist. Dieser Niederschlag entspricht völlig dem von Descamps beschriebenen Chromocyankalium, und da bei dieser Darstellung, welche nur zwei Stunden fordert, keine merkliche Oxydation möglich ist, so darf man annehmen, dass das von Moissan beschriebene Salz nicht Chromocyankalium, sondern Chromidcyankalium gewesen ist. Derselbe identificirt auch sein Salz mit dem von Berzelius dargestellten gelben Chromocyankalium; aber was Berzelius unter

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 54 u. f.

dem Namen Chromdoppelcyanüre beschrieb, ist identisch mit unseren heutigen Chromiddoppelcyaniden.

Die Mutterlauge von dem auf oben erwähnte Weise dargestellten Chromocyankalium liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbade in offener Schale eine reichliche gelbe Krystallmasse von Chromidcyankalium; dieses Salz kann demnach auch auf diese Weise schnell bereitet werden.

4) Manganocyankalium, $K_8Mn_2Cy_{12} + 6H_2O$.

Eaton und Fittig, sowie auch Descamps haben für die Darstellung dieses Salzes sehr gute Methoden angegeben. Hier will ich nur die Mengenverhältnisse angeben, welche ich verwendet habe, um dieses Salz im Laufe von 1—2 Stunden darzustellen.

40—45 Grm. 98proc. Cyankalium wurden unter Erhitzen in ca. 100 Grm. Wasser gelöst, und die Lösung beinahe bis zum Kochen in einem Becherglase erhitzt; dann wurden nach und nach 10 Grm. gepulvertes essigsaures Manganoxydul hinzugefügt, wobei sich eine grüne Verbindung bildet, welche von Eaton und Fittig genau beschrieben worden ist. Fügt man darauf 15—20 Grm. festes Cyankalium, am besten in einem Stück, hinzu und rührt die Mischung unter stetigem Erwärmen um, so wird die grüne Verbindung gelöst; gleichzeitig scheidet sich aber ein fein krystallinischer dunkelblauer Niederschlag von Manganocyankalium aus, da dieses Salz in der concentrirten Cyankaliumlösung schwer löslich ist. Man verdünnt dann vorsichtig mit Wasser, bis der Niederschlag sich eben gelöst hat, wobei es sich in der Regel zeigt, dass dieser ein wenig von der unlöslichen grünen Verbindung eingeschlossen hat; diese Lösung lässt man durch ein dichtes Filter gehen; das noch warme Filtrat setzt beim Abkühlen in kurzer Zeit einen reichlichen Niederschlag von Manganocyankalium ab, welches in sehr schönen dunkelblauen quadratischen Tafeln krystallisirt.

Dass die Lösung von dem Manganosalz in Cyankalium sich beim Erhitzen nicht sogleich oxydirt, rührt offenbar davon her, dass die Cyankaliumlösung so concentrirt ist, dass sie die Oxydation verhindert.

Die reducirende Eigenschaft einer concentrirten Cyankaliumlösung zeigt sich auch, wenn man Ferridcyankalium mit einer solchen Lösung behandelt; beim Erhitzen scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, und nach dem Filtriren giebt die Lösung Krystalle, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser hellgelbe quadratische Tafeln

von Ferrocyankalium liefern. Wislicenus[1]) hat gezeigt, dass beim Kochen von Eisenoxydhydrat mit Cyankalium Ferrocyankalium entsteht.

Zur Darstellung von Kobaltidcyankalium eignet sich das essigsaure Kobaltoxydul vortrefflich; man kann 30 Grm. Kobaltcarbonat in der hinlänglichen Menge Essigsäure lösen und nach Filtriren und Eindampfen diese Lösung in eine warme Lösung von 120 Grm. 98proc. Cyankaliums in 400 Ccm. Wasser giessen. Man oxydirt dann, indem man durch die Lösung Luft leitet, und verfährt übrigens wie gewöhnlich.

Ueber die Farbe der erwähnten Doppelcyanide.

Betrachten wir die Farbe der im Vorhergehenden erwähnten Doppelcyanide, so finden wir einiges Bemerkenswerthe. Während das Ferrocyankalium gelb und das Kobaltcyankalium nach Descamps roth ist, haben das Mangano- und das Chromocyankalium eine blaue Farbe; die Blausäure trägt somit mit Recht ihren Namen, was die letzten Salze betrifft; bei den Eisencyaniden tritt die blaue Farbe aber erst hervor, wenn ein Theil des Kaliums durch Eisen ersetzt worden ist, z. B. in dem löslichen Berlinerblau. — Wenn die genannten Verbindungen in die höheren Cyanide, $\overset{VI}{R}_2 . Cy_{12} K_6$, übergehen, weichen sie von einander ab; das Mangan schliesst sich dem Eisen an und bildet, wie dieses, ein rothes Doppelcyanid mit Kalium, während das Chrom sich dem Kobalt ähnlich verhält und ein hellgelbes Kaliumdoppelcyanid bildet. Kobalt und Chrom, welche sich hier einander anreihen, bilden aber bekanntlich beide wohlcharakterisirte Ammoniakverbindungen, und die Luteosalze des Chroms, welche neuerdings von Jörgensen[2]) untersucht worden sind, haben beinahe dieselbe gelbe Farbe wie die des Kobalts; wir sehen hier eine deutliche Farbenanalogie zwischen den Ammoniakverbindungen und den Doppelcyaniden dieser beiden Metalle, und, wie auch Blomstrand[3]) nachgewiesen hat, ist eine Analogie zwischen der Constitution dieser Verbindungen unverkennbar; die Formeln der Luteochloride, $\overset{VI}{R}_2 (NH_3)_{12} Cl_6$, und die der Kaliumdoppelcyanide,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 147, 325.
[2]) Dies. Journ. [2] 30, 1.
[3]) Die Chemie der Jetztzeit S. 323.

$\overset{VI}{R}(CN)_{12}K_6$, deuten dies bestimmt an. Das Eisen und das Mangan, von welchen wir keine entsprechenden Ammoniakverbindungen kennen, bilden, wie oben bemerkt, Kaliumdoppelcyanide, welche nicht hellgelb, sondern roth sind. — Dass die Farbe der chemischen Verbindungen häufig von der Constitution abhängt, ist wohl eine Thatsache, welche häufig bemerkt wird, besonders bei den Metall-Ammoniakverbindungen und anderen damit analog construirten Verbindungen.

In den hier erwähnten Verbindungen reiht das Chrom sich an das Mangan in den Oxydulverbindungen und an das Kobalt in den Oxydverbindungen. Ich bin zur Zeit mit einer grösseren Arbeit über Doppelverbindungen von $\overset{VI}{Mn_2}Fl_6$ mit anderen Fluormetallen beschäftigt, und es hat sich dabei gezeigt, dass die Farbe einiger dieser Verbindungen mit der einiger entsprechenden Doppelchloride von $\overset{VI}{Cr_2}Cl_6$ zusammenfällt. — Wir bekommen somit auch hier eine Analogie zwischen den Farben einiger von Manganoxyd und Chromoxyd abgeleiteten Verbindungen.

Kopenhagen, Laboratorium der Polytechnischen Lehranstalt, Januar 1885.

Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Glycolchlorhydrin;

von

Jacob Nemirowsky.

Anschliessend an die vorläufige Notiz: „Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylenglycol," die ich vor etwa anderthalb Jahren veröffentlicht habe[1]), theile ich jetzt kurz einige Resultate mit, zu denen ich gelangt bin, indem ich flüssiges Phosgen auf Aethylenchlorhydrin einwirken liess.

Ich erwartete, dass diese Reaction nach folgender Gleichung verlaufen werde:

$$2\,C_2H_4{}^{OH}_{Cl} + COCl_2 = C_2H_4{}^{O-CO-O}_{Cl\qquad\quad Cl}C_2H_4 + 2\,HCl.$$

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 439.

Jedoch treten nur gleiche Moleküle des Chlorhydrins und Chlorkohlenoxyds in Wechselwirkung, indem sich neben einem Molekül Salzsäure der Chloräthylchlorameisenäther bildet:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + COCl_2 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OCOCl \end{matrix} + HCl.$$

Zur Darstellung dieses Esters, welcher auch, um seine Beziehung zum Aethylenchlorhydrin schärfer hervortreten zu lassen, als Monochloräthylenoxycarbonylchlorid bezeichnet werden kann, verfuhr ich analog, wie bei der Darstellung des Glycolcarbonats, indem ich gleiche Moleküle Chlorhydrin und flüssiges Phosgen in einer zugeschmolzenen Röhre ohne Erwärmung auf einander einwirken liess, das flüssige Reactionsprodukt mit kohlensaurem Kali neutralisirte und die freie Verbindung mit Aether auszog.

Der Monochloräthylchlorameisenäther ist eine wasserhelle, an der Luft rauchende Flüssigkeit von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch; derselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich. Siedet zwischen 150°—160°. Die Analyse ergab:

25,06 % C, 3,02 % H und 49,87 % Cl; berechnet sind: 25,17 % C, 2,79 % H und 49,65 % Cl.

Dieser interessante, reactionsfähige Körper wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt, wohl aber bei längerem Erhitzen mit verdünnter Kalilösung am Rückflusskühler; dabei bilden sich Glycol, Kaliumcarbonat und Chlorkalium.

Bemerkenswerth ist die Umsetzung, welche der Ester durch Ammoniak erleidet: das Chlor des Carbonylchlorids wird abgespalten unter Salzsäurebildung und durch Amid ersetzt, so dass der Chloräthylcarbaminsäureester (Chloräthylenoxycarbonylamid), $(CH_2Cl.CH_2)OCONH_2$, entsteht. Der Körper krystallisirt in weissen, grossen Prismen, welche bei 76° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Auf analoge Weise erhielt ich die correspondirende Anilidverbindung — den Chloräthylphenylcarbaminsäureester — $(CH_2ClCH_2)OCON\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}$. Die Analyse dieses Körpers lieferte folgende Zahlen:

53,97 % C, 5,23 % H, 17,61 % Cl. Berechnet sind: 54,13 % C, 5,01 % H, 7,01 % N und 17,79 % Cl.

Derselbe krystallisirt in Nadeln, die bei 51° schmelzen. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber zum Theil in kochendem Wasser.

Der Chloräthylphenylcarbaminsäureester erleidet eine höchst interessante Umsetzung, wenn man ihn kurze Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und nachher mit conc. Kalilauge kocht. Beim Erkalten scheidet sich eine compacte krystallinische Masse aus, die aus kochendem Wasser oder warmem Alkohol in schönen, weissen, rhombischen Tafeln krystallisirt, die bei 124° schmelzen. Die Analyse dieses Körpers führte mich zur Formel: $C_9H_9NO_2$, welche ich als das Anhydrid des noch nicht dargestellten Aethoxyloxycarbonylphenylamin

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OCONHC_6H_5 \end{array}$$

auffasse:

$$\begin{array}{l} CH_2-\!\!-\!\!\!-\!\!\!\!\!\!\!\quad| \\ | \qquad\quad | \\ CH_2OCONC_6H_5 \end{array},$$

entstanden aus dem Chloräthylphenylcarbaminsäureester durch Abspaltung von 1 Mol. HCl:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OCON{H \atop C_6H_5} \end{array} = HCl + \begin{array}{l} CH_2-\!\!-\!\!\!\quad| \\ | \qquad\quad | \\ CH_2OCONC_6H_5 \end{array}.$$

Beim Erhitzen des Anhydrids mit conc. rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 170° spaltet sich Kohlensäure ab, und es entsteht das in grossen monoklinen Prismen krystallisirende salzsaure Chloräthylphenylamin nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2-\!\!-\!\!-\!\!\!\quad| \\ | \qquad\quad | \\ CH_2OCONC_6H_5 \end{array} + 2HCl = \begin{array}{l} CH_2ClCH_2 \\ C_6H_5NHCl \\ H \end{array} + CO_2.$$

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab:

50,32 % C, 5,83 % H, 7,32 % N und 36,71 % Cl. Das salzsaure Chloräthylenphenylamin enthält: 50,00 % C, 5,72 % H, 7,29 % N und 36,97 % Cl.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 158°. Durch Kalihydrat fällt ein in Aether lösliches Oel aus — wahrscheinlich die freie Base — welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist, dabei aber zum Theil in eine weisse feste Modification übergeht, die sich weder in Wasser, noch in Alkohol und Aether löst.

Mit der näheren Untersuchung der erhaltenen Körper noch beschäftigt, hoffe ich über die Resultate bald ausführlich berichten zu können.

Organ.-chem. Laboratorium von Prof. Schmitt am Polytechnikum zu Dresden.

Ueber polymeres Dichloracetonitril;

von

A. Weddige und **M. Körner.**

Durch längeres Einleiten von vollständig trockner Salzsäure in gewöhnliches Dichloracetonitril, $CHCl_2CN$ (aus Dichloracetamid und Phosphorsäureanhydrid dargestellt) erhält man ein in weissen Nadeln krystallisirendes Additionsprodukt, welches durch seine leichte Zersetzlichkeit ausgezeichnet ist.

Wird dieses Additionsprodukt im geschlossenen Rohre mehrere Stunden auf 130°—140° erhitzt, so erfolgt eine Spaltung in seine Componenten und zugleich eine Umwandlung des Dichloracetonitrils in eine polymere Modification. Beim Oeffnen der Rohres entweichen Ströme von Salzsäure; das polymere Nitril bleibt als grauweisse Krystallmasse zurück, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Zuhülfenahme von Thierkohle, leicht zu reinigen ist.

Analyse:

0,505 Grm. Subst. gaben 0,4043 Grm. CO_2 u. 0,0515 Grm. H_2O.
0,347 „ „ „ 37 Ccm. N bei 14° T. u. 760 Mm. Bar.
0,3393 „ „ „ 0,8874 Grm. AgCl = 0,219 Grm. Cl.

	Berechnet für die Formel $CHCl_2CN$	Gefunden
C	21,82	21,82
H	0,91	1,13
N	12,73	12,5
Cl	64,54	64,5
	100,00	99,95

Das polymere Nitril krystallisirt in ziemlich grossen, diamantglänzenden Prismen, welche bei 69°—70° schmelzen. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol etc. leicht löslich, schwer in Wasser. Basische Eigenschaften besitzt es nicht. Durch Alkalien und Ammoniak wird es schon in der Kälte verändert; M. Körner ist mit der Untersuchung dieser Reactionen beschäftigt.

Auf Mono- und Trichloracetonitril wirkt Salzsäure ebenfalls unter Bildung von Additionsprodukten ein, von welchen jedoch bis jetzt nur das letztere in ein polymeres Trichloracetonitril übergeführt werden konnte. Dasselbe ist identisch mit dem aus polymerem Cyankohlensäureäther dargestellten, im Bd. 28, S. 188 dieses Journals beschriebenen Nitril, über welches demnächst genauer berichtet werden soll.

Leipzig, 16. März 1885.

Ueber die Bestimmung der Capillaritätsconstanten einiger wässriger und alkoholischer Lösungen durch Beobachtung der Steighöhen im capillaren Rohre;

von

J. Traube.

Bei dieser Fortsetzung meiner Capillaritätsversuche[1]) habe ich mich eines Apparates bedient, den ich wegen seiner Einfachheit empfehlen kann.

Eine genau calibrirte dünnwandige Capillare ist durch Schrauben an einer sehr fein ausgeführten (zweckmässig in halbe Millimeter getheilten) Milchglasscala befestigt, über welche sie an beiden Enden hinausragt. Die Scala ist an ihrem unteren Ende kreisförmig ausgeschnitten und endigt daher — bei ihrem Nullpunkte — in zwei Spitzen, durch welche ein genaues Einstellen auf die Flüssigkeitsoberfläche ermöglicht wird. Der Apparat wird befestigt an einem auf feinen Stellschrauben beweglichen Stative; für seine genau senkrechte Stellung wird durch Visiren nach einem Lothe Sorge getragen. Dieser Apparat scheint mir vor dem von Gay-Lussac angewandten und verschiedentlich modificirten Apparate den Vorzug zu verdienen, dass er auch ein schnelles, recht sicheres Ablesen ohne Kathetometer gestattet. Es kommt in vielen Fällen, namentlich bei leicht verdunstbaren Flüssigkeiten, auf ein möglichst beschleunigtes Ablesen an, und da der Gebrauch eines Kathetometers immer Zeit kostet, so halte ich dessen Anwendung in diesen Fällen nicht für zweckmässig. Ueberhaupt scheint mir dasselbe beim Arbeiten in engen Röhren entbehrt werden zu können.[2]) Bei einigermaassen sicherem Auge kann man auch ohne Kathetometer Zehntel- und sogar halbe Zehntel-Millimeter mit ziemlicher Sicherheit abschätzen. Ein ge-

---

[1]) Erste Abhandlung siehe Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2294.

[2]) Siehe Quincke, Pogg. Ann. 160, 341.

naues Ablesen würde schon deshalb durchaus illusorisch sein, weil durch die bei ausgedehnteren Versuchen kaum vermeidlichen Temperaturschwankungen — auch wenn sich dieselben innerhalb eines Grades bewegen — in engeren Röhren immer Steighöhendifferenzen von ein bis mehreren Zehntel-Millimeter entstehen können. Die Hauptsorgfalt ist daher bei capillaren Versuchen auf ein möglichst genaues Einhalten der Temperatur zu richten, andererseits auf die sorgfältigste Reinigung der Röhren. Die von mir benutzte Röhre — ich habe mich zu meinen sämmtlichen Versuchen einer einzigen Röhre bedienen können — wurde stets sorgsam vor Staub geschützt, von Zeit zu Zeit mit concentrirter Salpetersäure gefüllt, nach jedem Versuche mit Wasser oder Alkohol gereinigt und getrocknet, indem durch dieselbe mit Hülfe einer Bunsen'schen Pumpe ein durch Schwefelsäure getrockneter und gereinigter Luftstrom hindurchgesogen wurde. Wie schon erwähnt, wurde stets auf das genaueste die Temperatur berücksichtigt, sowohl der Flüssigkeit, wie namentlich des Beobachtungsraumes, und zwar wurden sämmtliche Versuche bei einer einheitlichen Temperatur von 15°—16° ausgeführt. Das durch diese Schwankungen innerhalb eines Grades erzeugte Fehlermaximum beträgt nach meinen Beobachtungen in Bezug auf eine Capillare von 1 Mm. Radius etwa 0,04 Mm. Meist wird jedoch die zweite Decimale der von mir gegebenen Werthe noch auf (wenigstens relative) Zuverlässigkeit rechnen können; wo sich der muthmaassliche Fehler auf dieselbe erstreckte, werde ich dies besonders erwähnen.

Die von mir benutzte Capillare hatte den mittleren Radius = 0,188 Mm.[1]) Im Gegensatze zu meiner vorigen Arbeit habe ich es diesmal vorgezogen, nur die auf eine Capillare von 1 Mm. Radius reducirten Werthe zu veröffentlichen. Im Einklange mit der Theorie habe ich unter Annahme völliger Benetzung für $r\left(h + \frac{r}{3}\right)$, d. i. das Produkt aus Röhrenradius in die um ein Drittel des Radius vermehrte Steighöhe die Constante a^2 gesetzt, für welche ich nach dem

[1]) Siehe Seite 199.

Vorgange von Quincke die Bezeichnung „specifische Cohäsion“ gebrauchen werde, zum Unterschiede von der wirklichen Cohäsion, als deren Maass die Constante $\alpha = \frac{a^2 s}{2}$, d. i. das halbe Produkt aus specifischer Cohäsion in das specifische Gewicht, betrachtet werden kann. Dass ich mich für berechtigt hielt, für $r\left(h + \frac{r}{3}\right)$ bez. $\frac{r.s}{2}\left(h + \frac{r}{3}\right)$ jene Constanten a^2 und α zu setzen, werde ich zweckmässig weiter unten zu zeigen suchen.[1])

In meiner vorigen Arbeit habe ich eine grössere Anzahl wässriger Lösungen untersucht, um Beziehungen zwischen den Capillaritätsconstanten und der Constitution festzustellen. Diesen Versuchen habe ich nur Weniges hinzuzufügen. Der Nachweis, dass die relative Stellung der Radicale am Benzolkern bei aromatischen Isomeren auf die Capillaritätsconstanten einen grossen Einfluss ausübt, wurde geführt durch Untersuchungen 4proc. wässriger Lösungen von Hydrochinon und Resorcin. Die specifische Cohäsion der ersteren Lösung betrug $a^2 = 14{,}120$, die der zweiten $a^2 = 13{,}510$. Gleichzeitig zeigt die hohe Capillaritätsconstante dieser Lösungen im Vergleiche mit der wässrigen Lösung vieler anderer von mir untersuchter aromatischer Stoffe, dass auch in der aromatischen Reihe die Substitution von Hydroxyl für andere Radicale stets eine ähnliche Erhöhung der Capillaritätsconstanten zur Folge hat, wie ich sie für mehrere Reihen der Fettkörper nachgewiesen habe.

Diesem Verhalten der aromatischen Isomeren gegenüber scheint die physikalische Isomerie keinen Einfluss auf die Capillaritätsconstanten zu üben. Hierfür spricht das Verhalten wässriger Lösungen von Rechtsweinsäure und (wasserfreier) Traubensäure, welche bei gleicher Concentration absolut gleiche Capillaritätsconstanten zeigten.[2])

Es sind sodann eine grössere Anzahl namentlich solcher

---

[1]) Siehe Seite 192.

[2]) Die hierauf bezüglichen Zahlenwerthe finden sich weiter unten Seite 207.

Körper in verdünnten Alkoholen untersucht worden, welche wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser eine Untersuchung in wässriger Lösung nicht zuliessen.

Hierher gehören zunächst einige Halogenverbindungen der Fettreihe, welche in (nahezu) 85 volumprocentigem Methylalkohol gelöst wurden. In Col. I der folgenden Tabelle findet sich die Angabe der Gramme Substanz, welche in 100 Ccm. der Lösung (Temp. = 15°) enthalten waren.

Lösungsmittel: Wässriger Methylalkohol 85 Vol.-Proc.
$a^2 = 6,34$.

I. Concentration.	Aethylbromid a^2	Aethyljodid a^2	Propyljodid a^2	Allyljodid a^2
2,5	6,21	6,23	6,23	6,26
5	6,09	6,12	6,12	6,16
10	5,81	5,92	—	5,96

	Aethylenchlorid a^2	Aethylidenchlorid a^2	Aethylenbromid a^2
5	6,21	6,07	6,13
10	6,12	5,84	5,98
20	5,93	—	—

	Chloroform a^2	Kohlenstofftetrachlorid a^2	Perchloräthylen a^2
2,5	—	6,23	6,23
5	6,07	6,08	—
10	5,90	5,84	—
20	5,56	—	—

Aus den erhaltenen Resultaten ergiebt sich ein ziemlich unregelmässiges Verhalten dieser Halogenverbindungen.

Während beispielsweise vom Aethylbromid zum Aethyljodid, und ebenso vom Aethylbromid zum Aethylenbromid eine Erhöhung der specifischen Cohäsion erfolgt, findet vom Aethylenchlorid zum Aethylenbromid eine Erniedrigung statt. Uebrigens wird sich weiter unten zeigen, dass für die Halogensalze in weingeistigen Lösungen ganz ähnliche Verhältnisse gelten. Die Thatsache, dass die specifische Cohäsion der Aethylenchloridlösung grösser ist, wie die der Lösung des Aethylidenchlorids, entspricht ganz der von R. Schiff gemachten Erfahrung, wonach die Constanten dieser Flüssig-

keiten an sich bei ihren Siedepunkten gleiche Beziehungen zeigen.

Ich will jedoch nicht unterlassen, hier zu bemerken, dass in diesen, sich auf methylalkoholische Lösungen beziehenden Werthen schon die zweite Decimale von den Fehlern beeinflusst sein könnte. Es sind bei diesen Lösungen sehr verschiedene Fehlerquellen zu berücksichtigen, so dass ich trotz theilweiser mehrfacher Prüfung der Werthe mit verschiedentlich hergestellten Lösungen dieselben doch nicht ohne einigen Vorbehalt veröffentlichen möchte. Ein Gleiches gilt für die folgenden Werthe, welche sich auf Lösungen von aromatischen Körpern in wässrigem Methyl- und Aethylalkohol beziehen, und deren Veröffentlichung mir trotz etwaiger Ungenauigkeiten geboten erscheint. Als Lösungsmittel dienten 50- und 85volumproc. Methyl- und 50proc. Aethylalkohol.

	Lösungsmittel: Methylalkohol 50 Vol.-Proc. $a^2 = 7,81$.			Lösungsmitt.: Aethylalkohol 50 Vol.-Proc. $a^2 = 6,36$.
I	Anilin	O-Toluidin	P-Toluidin	Anilin
Concentr.	a^2	a^2	a^2	a^2
4	—	7,66	7,59	—
5	7,65	—	—	6,49
10	7,63	7,62	—	6,61
	Phenol	Resorcin	Hydrochinon	Phenol
	a^2	a^2	a^2	a^2
5	7,53	7,90	7,89	6,50
10	—	7,96	7,91	—

Lösungsmittel: Methylalkohol 85 Vol.-Proc. $a^2 = 6,34$.

	Benzol	Toluol	Anilin	O-Toluidin	P-Toluidin
	a^2	a^2	a^2	a^2	a^2
5	6,28	6,22	6,46	6,42	6,40
10	6,21	—	—	6,54	6,46

	Nitrobenzol	O-Nitrotoluol	P-Nitrotoluol
	a^2	a^2	a^2
2,5	6,39	6,37	6,40
5	6,43	6.40	—

Werden die Constanten a^2 des Lösungsmittels mit denen der Lösungen verglichen, so zeigt sich, dass bei einem Theile der Lösungen dieselben niedriger sind, wie die des Lösungs-

mittels, und in diesem Falle mit wachsender Concentration abnehmen, dass aber andere höher stehen und mit zunehmender Concentration wachsen.

Im 50proc. Methylalkohol sind die specifischen Cohäsionen der Phenollösungen und derjenigen der Amidoverbindungen geringer wie die des Alkohols, höher dagegen die von Resorcin und Hydrochinon.

Im 50proc. Aethylalkohol steht die Constante a^2 der Lösung sowohl des Anilins wie des Phenols höher wie die des Lösungsmittels.

Im 85proc. Methylalkohol endlich wirken von den untersuchten Verbindungen nur die der Kohlenwasserstoffe erniedrigend auf die Constante des Lösungsmittels.

Der Grund dieser zunächst allerdings auffallenden Erscheinung ist nicht schwer zu erkennen.

Die specifische Cohäsion jener gelösten aromatischen Verbindungen an sich liegt zwar weit niedriger als die des Wassers, aber nicht unbeträchtlich höher wie die des Methyl- und Aethylalkohols. Werden daher jene aromatischen Stoffe in Mischungen der Alkohole mit Wasser gelöst, so ist es natürlich, dass mit wachsendem Alkoholgehalt der Mischung die Erniedrigung der specifischen Cohäsion, welche die Mischung durch Auflösen der aromatischen Substanz erfährt, immer geringer wird, und von einem bestimmten Concentrationspunkte an, wo dieselbe = 0 ist, das Gegentheil, d. h. Erhöhung derselben, stattfindet. Ich habe diesen Concentrationspunkt, wo die Kraft, mit welcher der gelöste Stoff die specifische Cohäsion des im Lösungsmittel enthaltenen Wassers zu erniedrigen strebt, gleich derjenigen ist, mit welcher dieselbe Constante des darin enthaltenen Alkohols erhöht wird, für mehrere Stoffe bestimmt.

Die Col. II, III und IV geben denjenigen Gehalt des Lösungsmittels an Alkohol (in Volumprocenten) an, für welchen die unter I genannten aromatischen Stoffe keine Veränderung der specifischen Cohäsion bewirken.

I.	II. Methylalkohol	III. Aethylalkohol	IV. Isobutylalkohol
Anilin	57,5	37,5	—
O-Toluidin	60	—	—
P-Toluidin	72,5	—	—
Benzaldehyd	57,5	36,5	—
Phenol	64	41,5	—
Resorcin	87,5	24	—
Hydrochinon	33	22,5	—
Pyrogallol	35	25	5,5

In den Fällen, wo eine grössere Löslichkeit der aromatischen Substanz vorhanden, war es möglich, jenen Concentrationspunkt, für welchen Kräftegleichgewicht stattfindet, bis auf Bruchtheile von Procenten richtig zu bestimmen. So wurden beispielsweise vom Anilin mehr als 20 % in 57,5 proc. Methyl- oder 36,5 proc. Aethylalkohol gelöst, ohne dass die geringste Beeinflussung der Steighöhe des Lösungsmittels erfolgt wäre. Ist dagegen die Löslichkeit weniger bedeutend, so wird eine genauere Bestimmung jenes Punktes kaum möglich sein. Ich habe daher davon abgesehen, in obiger Tabelle die ungefähr bestimmten Concentrationspunkte für Lösungen aromatischer Kohlenwasserstoffe anzugeben, und will nur erwähnen, dass jene Punkte für Benzol, Toluol, Cumol und Naphtalin in Lösungen von verdünntem Methylalkohol innerhalb der Grenzen 90 % und 93 % liegen.

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, 1) dass für ein und dieselbe gelöste Substanz jener Concentrationspunkt zunimmt vom höheren zum niederen Alkohole, und 2) dass in demselben Lösungsmittel jener Concentrationspunkt für denjenigen aromatischen Stoff am tiefsten liegt, welcher bei seiner Lösung in reinem Wasser die grösste Erniedrigung der specifischen Cohäsion des Wassers hervorzubringen im Stande ist.

Beides spricht sehr für die Richtigkeit unserer obigen Auffassung.

Danach sind es naturgemäss nicht nur aromatische Stoffe, welche jene Eigenthümlichkeit zeigen. Auch viele Körper der Fettreihe, deren Capillaritätsconstante a^2 zwischen derjenigen von Wasser und Alkohol liegt, erhöhen oder erniedrigen die specifische Cohäsion des wässrigen

Alkohols je nach dessen Concentration. So wirkt beispielsweise im 50proc. Aethylalkohol ein Zusatz von Methylalkohol erhöhend auf die Constante. Es ergab sich aber, dass nicht jede Flüssigkeit mit obiger Eigenschaft sich ähnlich verhält. Glycerin, dessen specifische Cohäsion bekanntlich weit höher liegt, als die der gewöhnlichen Alkohole, brachte dennoch, selbst in den concentrirtesten weingeistigen Mischungen gelöst, stets eine Erniedrigung der Steighöhe des Lösungsmittels hervor. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass viele Substanzen, deren specifische Cohäsion grösser ist wie die des Alkohols, bei ihrer Mischung mit diesem, auch bei Abwesenheit von Wasser, eine Erniedrigung der specifischen Cohäsion desselben erzeugen, mit anderen Worten, dass die specifische Cohäsion einer Mischung von Flüssigkeiten nicht nothwendig zwischen den Constanten einer jeden derselben liegt, sondern auch unterhalb der Werthe beider liegen kann.

Es sind eine Anzahl Mischungen von Aethylalkohol und anderen Flüssigkeiten dieserhalb untersucht worden.

Ein regelmässiges Verhalten zeigten Mischungen von Aethylalkohol mit Benzol, Toluol, Benzoylalkohol, Benzaldehyd, Phenol und Anilin; die Constante der Mischung lag in allen Concentrationen zwischen denen der Bestandtheile.

Anders verhielten sich Mischungen des Aethylalkohols mit Glycerin, Milchsäure, Benzylchlorid, Nitrobenzol und O-Nitrotoluol. Hier ist der Werth jener Constanten der Mischung stets kleiner wie der Werth a^2 eines jeden im Gemisch befindlichen Körpers.

So fand ich die Capillaritätsconstante des reinen Nitrobenzols $a^2 = 7{,}285$ (bei 15°) und die des Aethylalkohols $a^2 = 5{,}743$. Setzt man zum Nitrobenzol nur 5 Volumproc. des Alkohols, so nimmt die Constante des Gemisches den Werth 5,170 an, ein Werth, der bei weiterem Zusatze von Alkohol sein Minimum von etwa 4,982 erreicht, um sich dann allmählich wieder der Constante des Alkohols zu nähern.

Diese Thatsache, welche unwillkürlich an die ähnlichen Verhältnisse erinnert, welche für den Siedepunkt gewisser Flüssigkeitsgemische und Schmelzpunkt von Gemischen und Legirungen gelten, konnte auch nachgewiesen werden für die Lösungen gewisser Flüssigkeiten in Wasser. Während der Werth der specifischen Cohäsion von wässrigem Methyl- und Aethylalkohol in allen Concentrationen zwischen den entsprechenden Werthen des Alkohols und des Wassers liegt, ist die specifische Cohäsion einer gesättigten Lösung von Isobutyl- und Isoamylalkohol beträchtlich geringer wie diejenige der reinen Alkohole.[1])

In meiner ersten Abhandlung habe ich den folgenden Satz aufgestellt:

„Die Differenz der Quotienten aus Steighöhe und Moleculargewicht ist für die Lösungen je zweier Körper eine nur von der relativen Grösse der Concentrationen abhängige Constante."

Durch ausgedehnte Versuche habe ich auch die annähernde Gültigkeit jenes Satzes für Lösungen in wässrigem Methyl- und Aethylalkohol beweisen können. Die Veröffentlichung der Werthe würde zu viel Raum in Anspruch nehmen, ich begnüge mich daher damit, anzuführen, dass ich in den verschiedensten Concentrationen für Methyl- und Aethylalkohol, andererseits Isobutyl- und Isoamylalkohol gelöst in bestimmten Concentrationen von wässrigem Methyl- und Aethylalkohol den Werth jener constanten Differenzen bestimmt habe, welche durch Subtraction der Quotienten aus Steighöhe (bez. specifische Cohäsion) und Moleculargewicht $\frac{h}{m}$ $\left(\text{bez. } \frac{a^2}{m}\right)$ erhalten werden.

In Col. I der folgenden Tabelle findet sich der Alkoholgehalt des als Lösungsmittel angewandten wässrigen Alkohols in Volumprocenten angegeben, während sich in den Col. II und III die gefundenen Mittelwerthe der Differenzen

---

[1]) Die Werthe siehe weiter unten Seite 188.

$D = 1000 . \left(\frac{a^2}{m} - \frac{a_1^2}{m_1}\right)$ für Lösungen von Methyl-, Aethylalkohol und Isobutyl-, Isoamylalkohol finden.

Lösungsmittel:		$\frac{\text{Methylalkohol}}{\text{Aethylalkohol}}$	$\frac{\text{Isobutylalkohol}}{\text{Isoamylalkohol}}$
		D	*D*
Wasser		139	49
Methylalkohol	12,5 %	118	37
	25 „	98	27
	50 „	79	18
Aethylalkohol	12,5 „	105	32
	25 „	86	22
	50 „	68	14

Aus der Tabelle ergiebt sich, dass bei gleicher Vermehrung der Concentration des Lösungsmittels die Abnahme jener Differenzen nahezu gleich gross ist.

Ich nehme übrigens an dieser Stelle noch einmal Veranlassung, ausdrücklich hervorzuheben, dass obiger, in meiner vorigen Arbeit formulirte Satz nur annähernd gilt und auf gewisse mittlere Concentrationen beschränkt ist.

Construiren wir uns Curven, indem wir die Concentrationen auf der Abscissenachse, die zugehörigen Werthe $\frac{a^2}{m}$ (welche die gehobenen Molekülzahlen der gelösten Substanzen darstellen), als Ordinaten auftragen, so besagt jener Satz, dass für die den Lösungen zweier homologer oder verwandter Körper entsprechenden Curven der senkrechte Curvenabstand (in Bezug auf die Abscissenachse) für mittlere x nahezu constant ist. Dieser Satz hat daher eine ebenso begrenzte Gültigkeit, wie sehr viele, vielleicht die meisten anderen für Lösungen geltenden Gesetze.

Selbst dem von Duclaux[1]) aufgestellten und am Schlusse meiner vorigen Arbeit hervorgehobenen Gesetze dürfte nur eine annähernde Gültigkeit zukommen. Ich gebe den Wortlaut dieses Gesetzes, welches mir trotz jener annähernden Gültigkeit sehr wichtig erscheint, hier nochmals wieder:

---

[1]) Duclaux, Ann. Chim. Phys. [5] 13. 76.

„Si avec les divers alcools ou les divers acides gras on compose des dissolutions à des titres variés, et si l'on compare entre elles celles de ces dissolutions, qui ont même tension superficielle, les proportions centésimales d'alcool ou d'acide qu'elles renferment, seront entre elles dans un rapport constant, indépendant de la valeur de la tension.“

Duclaux hat die Werthe für die Oberflächenspannung bestimmt nach einer seinen Angaben nach ebenso zuverlässigen wie praktischen Methode. Sie beruht auf der Annahme, dass die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten proportional ist dem Gewichte der Tropfen, welche sich beim Ausflusse der Flüssigkeiten aus ein und derselben Capillare loslösen. Es musste immerhin wünschenswerth sein, auch durch Bestimmung der Constanten h bez. a^2 nach der gebräuchlichsten Methode, durch Aufsteigen in Capillaren, den Werth des genannten Gesetzes eingehender zu prüfen. Dies war um so mehr erwünscht, als Duclaux, wie ich gelegentlich erwähnte, die Frage nicht discutirt, ob nicht an Stelle der Constanten $h.s$ der Werth h zu setzen ist, zumal die Werthe $h.s$ und h für die von Duclaux untersuchten Lösungen meist nur ausserordentlich geringe Differenzen zeigen. Ich habe daher mit grösstmöglichster Genauigkeit die Constanten a^2 und $\frac{a^2 s}{2}$ für wässrige Lösungen von Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol bestimmt, und zwar in einer grösseren Anzahl von Concentrationen, als dies in meiner ersten Abhandlung geschah. Duclaux hat Volumprocente gelöst, während ich bisher meist mit Gewichts-Volumprocenten rechnete. Um vergleichbare Concentrationen zu erhalten, habe ich diesmal ausnahmsweise die Menge des Wassers constant gelassen, so dass die Col. I der folgenden Tabelle angiebt, wie viel Gewichtstheile des betreffenden Alkohols auf 100 Gewichtsth. Wasser in der Mischung enthalten sind. Die specifischen Gewichte sind sämmtlich hier wie weiter unten von mir mittelst eines mit Thermometer versehenen und etwa 30 Ccm. fassenden Pyknometers bei 15° genommen und auf Wasser von 4° reducirt worden.

I	Methylalkohol			Aethylalkohol		
Concentr.	s	a^2	$\frac{a^2 s}{2}$	s	a^2	$\frac{a^2 s}{2}$
2	0,9955	13,743	6,840	0,9953	12,981	6,460
4	0,9922	13,085	6,492	0,9921	11,938	5,837
6	0,9892	12,421	6,193	0,9892	11,186	5,533
8	0,9865	12,032	5,935	0,9866	10,613	5,260
10	0,9840	11,675	5,744	0,9843	10,152	4,996
12	0,9816	11,318	5,555	0,9821	9,757	4,791
14	0,9794	11,045	5,409	0,9801	9,409	4,611
16	0,9773	10,791	5,273	0,9784	9,118	4,460
18	0,9751	10,547	5,142	0,9767	8,832	4,313
20	0,9731	10,340	5,031	0,9749	8,563	4,174
30	0,9645	9,494	4,579	0,9674	7,689	3,720
40	0,9568	8,930	4,272	0,9599	7,125	3,419
50	0,9497	8,498	4,035	0,9530	6,773	3,239
60	0,9434	8,187	3,862	0,9452	6,580	3,109
80	0,9311	7,783	3,624	0,9314	6,373	2,968
160	0,8968	7,031	3,153	—	—	—
∞	0,8004	5,809	2,325	0,7969	5,743	2,288

	Isobutylalkohol			Isoamylalkohol		
0,25	0,9984	13,141	6,560	0,9986	11,421	5,702
0,50	0,9981	12,088	6,033	0,9982	9,879	4,930
0,75	0,9976	11,280	5,627	0,9977	8,934	4,456
1	0,9973	10,628	5,299	0,9975	8,234	4,107
1,25	0,9970	10,152	5,061	0,9973	7,670	3,825
1,50	0,9965	9,776	4,871	0,9969	7,229	3,603
1,75	0,9962	9,406	4,785	0,9965	6,824	3,400
2	0,9959	9,109	4,535	0,9962	6,486	3,231
3	0,9945	8,112	4,033	—	—	—
4	0,9933	7,388	3,670	—	—	—
5	0,9920	6,862	3,404	—	—	—
6	0,9910	6,430	3,186	—	—	—
7	0,9898	6,016	2,977	—	—	—
8	0,9887	5,659	2,797	—	—	—
Gesättigt	0,9863	5,020	2,475	0,9948	5,358	2,665
∞	0,8003	5,726	2,291	0,8140	5,649	2,299

Die Tabellen liefern nicht mit Gewissheit die gewünschte Entscheidung. Stellen wir mit Hülfe der Interpolation die Duclaux'schen Verhältnisszahlen fest, so zeigt sich für Isoamyl- und Isobutylalkohol bei allen Concentrationen eine nahezu völlige Constanz derselben; sei es, dass wir a^2 oder

$\frac{a^2 s}{2}$ vergleichen, wir erhalten stets für gleiche specifische wie wirkliche Cohäsion ein Concentrationsverhältniss, welches nur um sehr wenig geringer ist, wie 3 : 1. Nicht viel anders ist es für Aethyl- und Isobutylalkohol. Das Concentrationsverhältniss ist hier in beiden Fällen nahezu = 3 : 1. Doch ist in den grösseren Concentrationen eine geringe Zunahme dieses Verhältnisses bemerklich. Am bedeutendsten aber wird die Zunahme jener Verhältnisszahl, wenn Lösungen von Methyl- und Aethylalkohol auf einander bezogen werden. Hier ist dieselbe so gross, dass sie nicht von den Fehlerquellen beeinflusst sein kann. Während in den niederen und mittleren Concentrationen die Verhältnisszahl sowohl für die Werthe a^2 wie α nahezu 2 : 1 beträgt, wächst dieselbe in der Concentration $\frac{160}{100}$ (für Methylalkohol) auf 4 bez. 3 : 1, je nachdem es sich um die Werthe a^2 oder α handelt.

Das Gesetz von Duclaux gilt demnach nur angenähert, und zwar bez. der untersuchten Lösungen angenäherter für die Werthe $\alpha = \frac{a^2 s}{2}$ wie die entsprechenden a^2.

Danach wäre Duclaux allerdings berechtigt, jenes Gesetz auf die Werthe der Oberflächenspannung zu beziehen, doch scheint es mir, dass ein ganz analoges Gesetz auch auf die Werthe der specifischen Cohäsion bezogen werden darf. Zu dieser Annahme veranlasst mich namentlich das Verhalten der Salzlösungen, für welche, wie sich weiter unten zeigen wird, analoge Verhältnisse gelten, nur mit dem Unterschiede, dass für diese Lösungen grosse Differenzen in den Werthen a^2 und α stattfinden.

Bevor ich mich zur Besprechung der Salzlösungen wende, sei noch erwähnt, dass bei den Curven der specifischen wie der wirklichen Cohäsion, deren y ($= a^2$ bez. α) für jedes x (Concentration) experimentell bestimmbar ist, d. h. also bei den Curven, welche für Mischungen von Flüssigkeiten (mit Wasser) gelten, für endliche x kein Minimum von y existirt, sondern diese Curven verlaufen asymptotisch nach derjenigen

Geraden, welche parallel zur X-Achse gezogen ist durch den Punkt, dessen Abscisse $x = \infty$ ist. Es ist dies der Punkt, dessen Ordinate die specifische bez. wirkliche Cohäsion des gelösten Stoffes darstellt. Dem gegenüber zeigt sich bei den Curven der specifischen Cohäsion für die Flüssigkeitsgemische, welche, weil nicht in jedem Verhältniss mischbar, als Lösungen bezeichnet werden, dass der Werth y für die Concentration der Löslichkeitsgrenze zuweilen tiefer liegt, wie das y, welches dem Werthe $x = \infty$ entspricht. Aber in allen untersuchten Fällen lag in Bezug auf die Curven der wirklichen Cohäsion das y der Löslichkeitsgrenze höher, wie das y für $x = \infty$.

Wichtig für die Theorie der Lösung erscheint mir aber die Thatsache, dass jene beiden Ordinaten meist nur um sehr wenig unterschieden sind, mit anderen Worten, dass die Cohäsion einer gesättigten Lösung meist nur sehr wenig grösser ist wie die Cohäsion der gelösten Substanz.

Vom Standpunkte der wahrscheinlichsten Theorien[1]) wächst die Löslichkeit eines Körpers mit der Grösse der Adhäsion seiner Moleküle zu denen des Lösungsmittels, vermindert um die halbe Summe der Cohäsionen: 1) der zu lösenden Substanz, 2) des Lösungsmittels. Demnach wäre der Sättigungspnnkt jener Punkt, wo jene erste Kraft den beiden letzten das Gleichgewicht hielte, woraus folgt, dass die Cohäsion einer gesättigten Lösung nahezu gleich ist der Cohäsion der gelösten Substanz. In der That gewinnt diese Annahme ausserordentlich an Wahrscheinlichkeit durch obiges, aus den Capillaritätserscheinungen gezogene Ergebniss, wonach die Cohäsion einer gesättigten Lösung meist nur um wenig grösser ist, wie die der gelösten Substanz. Dass dies in der That der Fall ist, ergiebt sich, abgesehen von obiger Tabelle der Alkohole, schon aus den in meiner ersten Abhandlung veröffentlichten Steighöhen sehr vieler Lösungen. Ich habe ausserdem eine grössere Anzahl gesättigter Lösungen untersucht und fand namentlich da obiges

---

[1]) Siehe Nicol, Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 2160.

Ergebniss bestätigt, wo die Löslichkeit nicht zu unbedeutend ist.

Für Anilin beträgt die Cohäsion einer gesättigten Lösung $\alpha = 4{,}577$, während dem Anilin selbst nach meinen Bestimmungen die Cohäsion $\alpha = 4{,}311$ zukommt. Aehnlich verhielten sich andere aromatische Stoffe.

Die Untersuchung gesättigter Lösungen der Ester der Fettsäuren ergab, dass der Unterschied in der Cohäsion des Esters und seiner gesättigten wässrigen Lösung um so geringer war, je kleiner das Moleculargewicht, also je grösser die Löslichkeit. Doch zeigten gesättigte Lösungen isomerer Ester nicht genau gleiche Cohäsion, und zwar kam stets dem Acetat die geringste Cohäsion zu. Der Unterschied der Cohäsion $(\alpha - \alpha_1)$ von Aethylformiat und Methylacetat und ihrer gesättigten Lösungen beträgt ungefähr 0,5 bez. 0,1, von Propylformiat, Methylpropionat und Aethylacetat ungefähr 1,5 bez. 1,0 bez. 0,6, von Isobutylformiat, Propylacetat, Aethylpropionat und Methylbutyrat (auch Allylacetat) durchschnittlich 1,5 (Acetat 1,1) und endlich von Isoamylformiat, Isobutylacetat, Propylpropionat und Aethylbutyrat durchschnittlich 1,6 (Acetat 1,2).

Ich sehe von einer Veröffentlichung der gefundenen Werthe ab, da dieselben wegen der Schwierigkeit, absolut gesättigte Lösungen dieser Ester herzustellen, keine grössere Genauigkeit beanspruchen können.

Aus obigen Werthen, wie auch aus denen meiner ersten Abhandlung ziehe ich den Schluss, dass der Verlauf der Curven der wirklichen Cohäsion sowohl für Mischungen wie Lösungen ausser von der Löslichkeit[1]) in erster Linie abhängig ist von der Cohäsion des gelösten Stoffes an sich, also von der Lage des Punktes, welcher $x = \infty$ und das diesem entsprechende experimentell feststellbare y als Coordinaten hat. Je grösser dieses y ist (im negativen Sinne), und je geringer die Löslichkeit, um so steiler ist die Curve der wirklichen Cohäsion. Bei der Besprechung der Salzlösungen werde ich auf diesen Punkt zurückkommen.

[1]) Siehe Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2304.

Bei der Untersuchung der Salzlösungen hat mich die Constante $\alpha = \frac{a^2 s}{2}$ besonders interessirt. Ich muss hier Einiges über die Bedeutung dieser Constante, wie auch der Constante a^2 nachholen.

Aus der Theorie (Laplace, Poisson, Gauss) ergeben sich (unter Vernachlässigung des Meniscus) die beiden Gleichungen:

$$h = \frac{H}{s} \cos\vartheta \frac{1}{r} \quad \text{(I)} \quad \text{(abgekürzt)}$$

$$G = \frac{H}{2} \cos\vartheta \quad \text{(II)}$$

Es bedeutet:

h die Steighöhe der Flüssigkeit;

H den auf die Oberflächeneinheit einer Kugeloberfläche mit dem Radius 1 infolge der Oberflächenspannung ausgeübten Druck (resp. Zug);

s das specifische Gewicht der Flüssigkeit;

ϑ den Randwinkel, welchen das letzte Flüssigkeitstheilchen am Rande der Oberfläche mit der Röhrenwand bildet;

r den Röhrenradius und

G das Gewicht der von der Längeneinheit der Berührungslinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand getragenen Flüssigkeit.

Für die die Wandung völlig benetzenden Flüssigkeiten ist der Randwinkel $\vartheta = 0$. Wird gemäss der Bezeichnung $\frac{H}{s} = a^2$ gesetzt, so gehen unter der Voraussetzung, dass $\vartheta = 0$ ist, obige beiden Gleichungen über in:

$$rh = \frac{H}{s} = a^2 \quad \text{(III)} \quad \text{und}$$

$$G = \frac{H}{2} = \frac{a^2 s}{2} = \alpha \quad \text{(IV)}$$

Durch Combination dieser Gleichungen ergiebt sich, eingedenk der oben gegebenen Definition von H und G, dass das halbe Produkt aus Steighöhe, Röhrenradius und specif.

Gewicht als absolutes Maass der wirklichen Cohäsion angesehen werden darf, vorausgesetzt der Randwinkel ist = 0. Nun ist aber auf Grund neuerer Untersuchungen, namentlich derjenigen Wilhelmy's[1]), stark angezweifelt worden, ob die Voraussetzung der Theorie Poisson's für die Gültigkeit der Gleichungen III und IV auf experimentellem Wege zu erfüllen ist, d. h. ob eine derartige Benetzung der Wände durch die Flüssigkeiten herzustellen ist, dass $\vartheta = 0$ gesetzt werden darf.

Quincke hat sich in seinen bekannten, ausgedehnten Arbeiten über die Capillaritätsphänomene eingehend mit dieser Frage beschäftigt. Es können hier nur die Arbeiten über die Cohäsion der Salzlösungen Erwähnung finden.[2]) Quincke hat, um sich über die Grösse des Winkels ϑ zu vergewissern, für eine grosse Zahl von Salzlösungen die Constante $\alpha = \frac{a^2 s}{2}$ nach zwei Methoden bestimmt: 1) durch Bestimmung in Röhren, 2) durch Messung von Luftblasen. Der auffallende Umstand, dass die nach letzterer Methode erhaltenen Werthe stets grösser sind, als die in Röhren erlangten, wird von Quincke dem Einflusse des Randwinkels zugeschrieben, dessen Grösse durch Beziehung beider Arten von Werthen auf einander berechnet wird. Quincke findet auf diese Weise, dass der Randwinkel der von ihm untersuchten Lösungen in Röhren fast immer zwischen 20° und 30° schwankte, und folgert daraus, dass die wirkliche Cohäsion jener Salzlösungen um etwa $^1/_{10}$ des Werthes höher lag, als die aus den Steighöhen und specifischen Gewichten berechnete. Doch ist zu bemerken, dass Quincke[3]) in seiner letzten Arbeit zu folgendem Schlusse kommt: „Der Randwinkel der freien Oberfläche verschiedener Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol u. s. w., und wässriger oder alkoholischer Salzlösungen gegen reine Glas-, Krystall- oder Metallflächen scheint 0°."

Jene Annahme Quinke's, wonach eine völlige Benetzung

---

[1]) Wilhelmy, Pogg. Ann. 119, 199; 121, 44 u. 122, 1.

[2]) Quincke, das. 160, 397 u. 560.

[3]) Das. [2] 2, 193.

der Röhrenwände durch wässrige Salzlösungen gar nicht oder nur auf sehr kurze Zeit herzustellen sei, wird in einer neuerdings erschienenen, sehr eingehenden Arbeit über die Cohäsion von Salzlösungen von P. Volkmann[1]) widerlegt.

Volkmann lässt die Flüssigkeit nicht, wie dies Quinke gethan hat, in trocknen Röhren aufsteigen. Die Röhren lagen zur Reinigung zunächst einige Zeit in Säure resp. Alkohol und vor der Beobachtung dann längere Zeit in der Salzlösung resp. destillirtem Wasser. Nur auf diese Weise ist es nach Volkmann möglich, eine völlig gleichmässige Oberflächenbeschaffenheit der festen Wand zu erreichen und die Reibung der Flüssigkeit an der Wand zu vermeiden. Weiter zeigte es sich als zweckmässig, nicht luftfreies Wasser zur Herstellung der Salzlösungen zu verwenden.

Volkmann nimmt an, dass er durch Beobachtung dieser Regeln, namentlich auch durch Anwendung nicht zu enger Röhren, eine völlige Benetzung der Röhrenwände erzielt habe. Die leichte Verschiebbarkeit der Flüssigkeitssäule in dem Rohr und die Uebertragung der geringsten Erschütterungen auf den Meniscus, welche sich durch regelmässige Oscillationen derselben um die Ruhelage kundgab, sprachen ihm dafür.

Es dürfte in der That wohl nicht bezweifelt werden können, dass Volkmann eine völlige Benetzung erzielt hat; indess habe ich durch meine Untersuchungen die Ueberzeugung gewonnen, dass auch eine solche leicht und sicher erreicht werden kann, auch wenn man die Röhre enger wählt, wie dies von Volkmann geschehen ist[2]), und wenn man, wie ich dies gethan, die Flüssigkeit in absolut trocknen, gut gereinigten Röhren aufsteigen lässt.

Die Benetzung sehr enger Röhren, deren Radius etwa geringer ist als 0,1 Mm., ist gewiss wegen der Grösse der Reibung zu verwerfen, wie dies die Versuche Simon's[3]) beweisen. Aber in Röhren von über 0,1 Mm. Radius, wie die-

---

[1]) Volkmann, Pogg. Ann. [2] 17, 353; siehe auch das. 11, 177 u. 16, 321.

[2]) Volkmann benutzte Röhren von 0,5—1,1 Mm. Radius.

[3]) Simon, Ann. Chim. Phys. [3] 32, 5.

selben von Quincke, mir und anderen Beobachtern angewandt wurden, ist die Reibung — wenigstens in Bezug auf nicht zu concentrirte Lösungen — zu unbedeutend, als dass hieraus wesentliche Fehler entstehen könnten.

Auf die Reibung können namentlich aber nicht diejenigen bedeutenden Abweichungen zurückgeführt werden, welche sich in den von den verschiedenen Beobachtern aufgestellten Werthen der Constanten a^2 und α für Wasser und — meist diesen Abweichungen entsprechend — für andere Flüssigkeiten finden.

Die Constante a^2 für Wasser ist wie folgt bestimmt worden:

	a^2	
Volkmann	15,06 15,14 15,08	bei 15°—16° in drei verschiedenen Röhren
Quinke[1]	14,70	muthmaasslich ca. 15°
Frankenheim[2]	14,84	bei 16,5°
Hagen[3]	15,12	
Brunner[4]	14,88	bei 15°
Wolf[5]	15,09 15,39	bei 15°
Gay-Lussac	15,03	bei 11°
Rodenbeck[6]	14,64	bei 17,5°

Ich habe fast täglich mehrmals die Steighöhe des Wassers bestimmt und fand dieselbe in meiner Röhre bei 15° stets constant bei 78,55 Mm., die Steighöhe änderte sich mehrere Stunden nicht, vorausgesetzt, dass die Zimmertemperatur constant blieb.

Durch Reduction dieser Steighöhe auf ein Normalrohr ergiebt sich hieraus:

$$\text{für Wasser } a^2 = 14{,}77 \text{ Mm.}$$

---

1) Quincke, Pogg. Ann. 160, 371.
2) Frankenheim, das. 37, 413.
3) Hagen, Abhandl. d. Berl. Akad. 1845.
4) Brunner, Pogg. Ann. 70, 508.
5) Wolf, das. 102, 574 u. 577.
6) Rodenbeck, Beiblätter 4, 105 (1880).

Volkmann hält die von ihm gefundenen Werthe gegenüber denjenigen Quincke's und anderer Beobachter aufrecht und ist geneigt, die Abweichungen theils auf Unsicherheit der Durchmesserbestimmung in engen Röhren, theils aber, wie bei Quincke, auf die Reibung in engen Röhren und unvollkommene Benetzung zurückzuführen. Diese Reibung würde nach Volkmann hauptsächlich resultiren aus der Benutzung enger und vorher getrockneter Röhren.

Ich kann mich zu dieser Auffassung Volkmann's nicht bekennen.

Zunächst ist es mir nicht wahrscheinlich, dass diese Abweichungen auf unvollkommene Benetzung zurückzuführen sind; zum mindesten dürfte dies nicht der Fall sein in Bezug auf die von Volkmann und von mir gefundenen Werthe.

Bei der Beobachtung in Capillaren zeigen sich allerdings stets, wenn die Röhren nicht völlig rein sind, mehr oder weniger beträchtliche Schwankungen oder gar völlige Inconstanz der Steighöhe. Wenn die verschiedensten Beobachter sehr oft eine derartige Inconstanz wahrnahmen, so dürfte dies wohl am häufigsten auf den Umstand zurückzuführen sein, dass eine stets absolute Reinhaltung der Röhre — namentlich bei den meist angewandten Reinigungsmethoden — nicht leicht zu erzielen ist. Eine solche Inconstanz ist unzweifelhaft mit Recht auf eine unvollkommene Benetzung zurückgeführt. Während ich nun am Anfange meiner Untersuchungen auch häufig derartige Wahrnehmungen machte, wüsste ich mich bei meinem späteren Reinigungsverfahren [1]) kaum zu erinnern, dass ich jemals wieder eine irgendwie beträchtliche Inconstanz der Steighöhe beobachtet hätte. Wie schon erwähnt, habe ich beispielsweise ausserordentlich häufig die Steighöhe des Wassers beobachtet und dieselbe stets constant gefunden.

Nun wäre es ja allerdings nicht unmöglich, dass auch bei stets constanter Steighöhe derselben Flüssigkeit in demselben Rohre die Benetzung nicht vollständig wäre. In diesem Falle würde stets da, wo völlige Constanz der Steig-

---

[1]) Siehe Seite 178.

höhe beobachtet wurde, genau derselbe Fehler stattgefunden haben.

Aber eine derartige Hypothese (die auch meines Wissens noch nicht aufgestellt wurde) erscheint mir so lange überflüssig zu sein, als einfachere Annahmen ausreichen, die vorhandenen Abweichungen zu erklären.

Es giebt hier eine so grosse Anzahl von Fehlerquellen, dass es wunderbar sein würde, wenn derartige Abweichungen nicht stattfänden. Hätten sich sämmtliche Beobachter desselben Rohres bedienen können, so würden gewiss jene Abweichungen nicht stattgefunden haben.

Auf die Ungenauigkeit der Durchmesserbestimmung hat schon Volkmann hingewiesen, und auf den grossen Fehler, der wegen der Kleinheit des Durchmessers im Verhältniss zur Steighöhe hierdurch verursacht werden kann; auch den Einfluss der Luft in der Flüssigkeit erwähnt Volkmann, wenngleich er ihn nicht für sehr bedeutend hält; grösser dürfte aber jedenfalls der Einfluss der über der Flüssigkeit befindlichen Luft sein, und zwar verschieden je nach der Zusammensetzung und Dichte der Luft. Auch über den Einfluss des Glases auf die Dichte der Flüssigkeit ist noch nichts Sicheres bekannt — die Verdunstung übt jedenfalls einen, wenn auch bei Wasser geringen Einfluss aus — und schliesslich bezieht sich das Gesetz der umgekehrten Proportionalität von Steighöhe und Radius — wenn es überhaupt genau gelten würde — vielleicht wohl nur auf Röhren von genau kreisförmigem Durchschnitt. Diesen Ansprüchen genügen die benutzten Röhren nur mehr oder weniger.

Welche von diesen und ähnlichen von den Verschiedenheiten der Röhren beeinflussten Fehlerquellen hauptsächlich die Abweichungen in den Werthen der verschiedenen Beobachter bewirkt hat, soll und kann hier nicht entschieden werden; doch scheint mir die Erkenntniss, dass derartige Fehlerquellen die Abweichungen genügend erklären können, auszureichen, um von einer Hypothese der unvollkommenen Benetzung in den Fällen abzusehen, wo bei wiederholten Versuchen sich stets die Constanz der Steighöhe ergab.

Auch wäre ein Grund für diese unvollkommene Be-

netzung nicht einzusehen, und ich darf wohl — als sicheres Kriterium, dass von mir völlige Benetzung erreicht wurde — den Umstand ansehen, dass die durch Fallen und Steigen der Flüssigkeit erreichte Gleichgewichtslage so gut wie völlig gleich war; es zeigten sich hierbei Differenzen von höchstens $^2/_{10}$ Mm., die auf eine minimale Reibung oder andere Ursachen zurückzuführen sind. Würden die Abweichungen des von mir gefundenen Werthes der Constante a^2 für Wasser von denjenigen Volkmann's auf unvollkommener Benetzung beruhen, so müsste sich bei obigem Versuche eine Differenz von über 1,5 Mm. ergeben haben. Jener Versuch beweist auch[1]), dass aus der Reibung jene Abweichungen in den Constanten des Wassers (und dementsprechend auch der Lösungen) nicht erklärt werden können, zumal ich hier bemerken muss, dass die von mir veröffentlichten Werthe sich stets auf die durch Fallen erreichte Gleichgewichtslage beziehen; käme demnach die Reibung in's Spiel, so würde ich wegen der Benutzung einer engeren Röhre grössere Werthe haben finden müssen, wie Volkmann.

Volkmann beobachtet bei geringen Erschütterungen regelmässige Oscillationen des Meniscus um die Gleichgewichtslage. Eine derartig leichte Beweglichkeit, auf welche Volkmann grosses Gewicht legt, habe ich nicht wahrgenommen, was jedenfalls durch den geringeren Durchschnitt meiner Röhre bedingt war. Jene Beobachtung ist allerdings ein strenges Kriterium dafür, dass Volkmann völlige Benetzung erreichte, doch folgt umgekehrt, wo jene leichte Beweglichkeit nicht sichtbar, noch nicht, dass die Reibung so gross ist, um irgend einen erheblichen Fehler zu verursachen.

Es dürfte auch, wenigstens für engere Röhren, nach meinen Erfahrungen gleichgültig sein, ob dieselben vor den Versuchen getrocknet wurden, oder erst einige Stunden vorher mit der Flüssigkeit in Berührung waren. Ich habe zu wiederholten Malen die Röhre vor dem Versuche mehrere Stunden lang in Wasser gelegt, ohne dass ich irgendwie andere Beobachtungen gemacht hätte, als bei vorhergegan-

---

[1]) Siehe Volkmann, Pogg. Ann. [2] 11, 181.

genem Trocknen der Röhre. Auch ist kaum anzunehmen, dass bei vollkommener Reinheit der Röhre das Trocknen für die Benetzbarkeit nachtheilig sein konnte.

Ich glaube, ebenso wie Volkmann, dass die Abweichungen in den Constanten grossentheils, vielleicht nahezu vollkommen auf gelegentliche und constante Fehler in der Durchmesserbestimmung zurückzuführen sind. Da meine Röhre beim Calibriren wie auch unter dem Mikroskop mit Mikrometer sehr angenähert gleiche Weite und kreisförmigen Durchschnitt zeigte, so begnügte ich mich mit der Bestimmung des mittleren Radius vermittelst Quecksilber. Ich fand in 6 Bestimmungen:

$$r = 0{,}188;\ 0{,}190;\ 0{,}188;\ 0{,}188;\ 0{,}188;\ 0{,}188.$$

Gelegentliche grössere Fehler sind demnach bei diesen Bestimmungen nicht vorgekommen, doch wäre es nicht ausgeschlossen, dass bei diesen Bestimmungen constante Fehler auftreten.

Von eingehenderen Bestimmungen mittelst Mikroskop und Mikrometer habe ich abgesehen, da diese Methode wohl noch weniger genau sein dürfte, wie diejenige mittelst Quecksilber. So giebt Volkmann an, dass er auf diesem Wege nur eine Genauigkeit für r bis auf 0,001 und 0,002 Mm. erreicht habe.

Der Umstand, dass die von Quinke durch Messung von Luftblasen erhaltenen Werthe beträchtlich grösser sind, wie die aus den Steighöhen berechneten, dürfte viel eher aus Unvollkommenheiten jener Methode[1]), wie aus unvollständiger Benetzung der Röhren erklärt werden können.

Vorläufig ist es wohl kaum zu entscheiden, welche Werthe die genaueren sind. Aus der Thatsache, dass die Abweichungen bestehen, müssen wir erkennen, dass für α das Wort Cohäsion nur mit einiger Vorsicht gebraucht werden darf, denn es ist immerhin möglich, dass nur eine mehr oder weniger angenäherte Coincidenz zwischen Cohäsion und jenem gefundenen Werthe μ stattfände. Glücklicherweise bleibt uns aber die Erkenntniss, dass der relative Fehler der in

[1]) Siehe hierüber Volkmann, Pogg. Ann. [2] 17, 378.

demselben Rohre erhaltenen Werthe weitaus geringer ist wie der relative Fehler der in verschiedenen Röhren erhaltenen.[1])

Bevor ich auf die Ergebnisse meiner Versuche eingehe, muss ich noch einige Arbeiten erwähnen, welche denjenigen Quinke's und Volkmann's vorausgegangen sind.

Simon[2]) hat zuerst Untersuchungen über die Cohäsion von Salzlösungen mit einigen gesättigten Salzlösungen ausgeführt, und ist zu dem wichtigen Resultate gelangt, dass die Cohäsion der untersuchten Lösungen meist grösser war wie diejenige des Wassers.

Buliginsky[3]) hat Untersuchungen angestellt mit Lösungen von Kaliumnitrat und Chlorammonium in verschiedenen Concentrationen. Er folgert aus seinen Versuchen, dass die wirkliche Cohäsion dieser Salzlösungen nahezu proportional dem Salzgehalte der Lösung wächst, ein Satz, der von Quinke und auch von Volkmann, auf weitere Salzlösungen ausgedehnt, aufrecht erhalten wird. Namentlich letzterer betont aber die nur annähernde Gültigkeit jenes Satzes. Aus den Versuchen Volkmann's folgt, dass durch Auftragen der Concentrationen als Abscissen, der Cohäsionen als Ordinaten, Curven erhalten werden, die zwar (für die bestimmten Concentrationen) einer geraden Linie sehr nahe kommen, aber unzweifelhaft eine geringe Krümmung zeigen.

Ich werde weiter unten auf diesen Satz zurückkommen müssen und will hier noch zwei Arbeiten erwähnen, von C. A. Valson[4]) und O. Rother[5]), die beide über die Cohäsion von Salzlösungen handeln.

Rother ist in seiner erst vor Kurzem erschienenen umfangreichen Arbeit wesentlich zu denselben Resultaten wie

---

1) Es sei hier noch bemerkt, dass das von mir zur Herstellung der Lösungen benutzte Wasser nicht ausgekocht wurde.

2) Simon, Ann. Chim. Phys. [3] **32**, 5.

3) Buliginsky, Pogg. Ann. **134**, 440.

4) C. A. Valson, Compt. rend. **74**, 103 (1872). Siehe auch Ann. Chim. Phys. [4] **20**, 361 und Compt. rend. **69**, 1140.

5) O. Rother, Pogg. Ann. **21**, 576.

Volkmann gelangt. Da aber Rother nur in Röhren von elliptischem Querschnitt gearbeitet hat, so werde ich die Resultate dieser Arbeit nicht weiter berühren können.

Hr. Dr. Volkmann, mit welchem ich im brieflichen Verkehr gestanden, und dem ich für verschiedene, mir in Bezug auf meine Arbeit ertheilte liebenswürdige Rathschläge an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche, ersucht mich, über die Arbeit von Rother das Folgende zu veröffentlichen:

1) „Für Röhren von elliptischem Querschnitt ist bisher noch keine Theorie aufgestellt worden. Die von Rother als solche ausgegebene kann schon darum nicht richtig sein, weil bei elliptischem Querschnitt die Contactlinie nicht in eine Ebene fällt. Die Uebereinstimmung der an 6 Röhren mit verschiedenem Querschnitt erhaltenen Resultate beweist dagegen nichts, indem alle 6 Röhren nahezu dasselbe Verhältniss von kleiner zu grosser Axe haben."

2) „Rother hat sich auf die Messung der grössten und kleinsten Axe beschränkt; die Ellipticität des Querschnitts wäre besonders zu prüfen gewesen. Die Querschnitte sind vielleicht gar keine Ellipsen gewesen und dann war auch aus diesem Grunde die Länge der angenommenen Contactlinie nicht die richtige."

3) „Die Wahl der von Rother angewandten Röhren mit sehr stark elliptischem Querschnitt muss schon darum für unglücklich erklärt werden, weil die kleine Halbaxe (bis 0,07 Mm.), welche die Steighöhe besonders bedingt, gar nicht hinreichend genau messbar ist."

Näher eingehen muss ich auf die Arbeit von Valson.

Hervorzuheben wäre hier namentlich das folgende, von Valson als annähernd gültig aufgestellte Gesetz:

.... „le poids d'une solution normale[1]) soulevé dans un même tube capillaire peut être considéré comme constant."

In anderen Worten: „Quand on passe d'une solution saline normale à une autre, l'accroissement de la hauteur capillaire est proportionnel à la diminution de la densité."

---

[1]) Unter Normallösung ist verstanden die Lösung eines Aequivalents im Liter Wasser.

Einige Jahre später, augenscheinlich ohne Kenntniss dieser Arbeit Valson's, hat auch Quinke[1]) in etwas engerer Fassung jenes Gesetz wie folgt formulirt:

„Aequivalente Mengen verschiedener Chloride (von gleichem Chlorgehalt) zu derselben Menge Wasser gebracht, geben Salzlösungen von nahezu gleicher Cohäsion oder Oberflächenspannung.“

Quinke glaubt, obwohl er eine sehr beträchtliche Anzahl Ausnahmen feststellt, jenes Gesetz noch verallgemeinern zu können. Er ist geneigt, die Ausnahmen aus etwaigen Verunreinigungen der Salzlösungen zu erklären. Dem gegenüber möchte Volkmann[2]) jenen Satz wenigstens auf verwandte Salze beschränkt wissen; doch werden selbst in dieser engen Fassung von Volkmann Ausnahmen festgestellt.

Es schien mir sehr wichtig, eingehender zu prüfen, ob die Aufstellung jenes Satzes, sei es in der allgemeinen oder engeren Fassung, berechtigt war. Hierzu veranlassten mich namentlich die Erfahrungen, welche ich beim Studium der Capillarwirkungen von Lösungen organischer Stoffe gemacht hatte.

Bereits anfangs meiner ersten Abhandlung hob ich hervor, dass in Bezug auf Capillarverhalten zwischen Salzlösungen und Lösungen organischer Flüssigkeiten kein wesentlicher Unterschied bestände, und es daher nicht empfehlenswerth sei, eine Grenze zu ziehen, wie dies von Musculus durch die Eintheilung in active und inactive Körper geschehen ist.

Würde aber obiges, von Valson aufgestellte Gesetz Gültigkeit besitzen, so bestände allerdings ein strenger Unterschied zwischen beiden Arten von Lösungen.

Duclaux, wie auch ich haben durch vielfache, auch specielle Versuche[3]) nachgewiesen, dass, wenn organische Flüssigkeiten im Verhältnisse ihrer Aequivalentgewichte in Wasser gelöst werden, die Cohäsion der Lösung nicht gleich ist, sondern meist so ausserordentlich verschieden, dass

---

[1]) Quinke, Pogg. Ann. 160, 562 (Jahrg. 1877).
[2]) Volkmann, das. [2] 17, 384.
[3]) Siehe Duclaux, Ann. Chim. Phys. [5] 13, 98.

Fehlerquellen hier gar nicht in Betracht kommen. Die von Duclaux und mir berechneten Constanten, welche das Verhältniss der Concentrationen der Lösungen angeben, für welche die Cohäsion gleich oder nahezu gleich gross ist, stehen gewiss in keinem einfachen Verhältniss zu den Aequivalentgewichten der gelösten organischen Stoffe; daher würde in obigem Gesetze von Duclaux für organische Flüssigkeiten sich ein ganz anderes Verhalten ergeben, wie dies für Salzlösungen das entsprechende Gesetz von Valson verlangt.

Da nun die Cohäsionscurven von Salzlösungen und diejenigen von Lösungen organischer Flüssigkeiten (siehe beigefügte Curventafel) durch die allmählichsten Uebergänge mit einander verknüpft sind, so würden wir uns vor die schwierige Frage gestellt sehen: wohin sind die Uebergangsglieder zu stellen? Befolgen dieselben das Gesetz von Duclaux oder dasjenige von Valson? Hierher würden nicht nur sämmtliche Lösungen fester organischer Stoffe gehören, sondern auch wässrige Lösungen vieler Flüssigkeiten (Glycol, Glycerin, Milchsäure etc.), deren Cohäsionscurven viel eher mit den entsprechenden Curven der Lösungen unorganischer Salze, wie mit denen der sogenannten „activen“ organischen Flüssigkeiten zu vergleichen sind.

Valson giebt zur Stütze seines Gesetzes eine Tabelle, in welcher die Steighöhen H, die specifischen Gewichte D und die Produkte HD für eine grosse Zahl Normallösungen von Chloriden, Bromiden, Jodiden, Nitraten und Sulfaten verschiedener Metalle gegeben sind. Ich kann nicht umhin, hier wenigstens den Theil der Tabelle wiederzugeben, welcher sich auf die Halogensalze bezieht:

	Chloride			Bromide			Jodide		
	H	D	HD	H	D	HD	H	D	HD
Lithium	60,8	1,023	62,1	58,6	1,058	61,9	56,8	1,087	61,7
Magnesium	59,7	1,035	61,8	—	—	—	—	—	—
Ammonium	60,9	1,015	61,8	58,7	1,050	61,6	—	—	—
Calcium	59,4	1,042	61,9	57,2	1,077	61,6	55,4	1,106	61,2
Natrium	59,7	1,040	62,1	57,5	1,075	61,8	55,7	1,104	61,5
Mangan	58,5	1,052	61,5	—	—	—	—	—	—
Zink	58,2	1,056	61,5	—	—	—	—	—	—

	Chloride			Bromide			Jodide		
	H	*D*	*HD*	*H*	*D*	*HD*	*H*	*D*	*HD*
Kalium	59,4	1,045	62,0	57,2	1,080	61,8	55,4	1,109	61,5
Strontium	57,9	1,070	61,9	—	—	—	—	—	—
Cadmium	57,2	1,078	61,8	55,0	1,118	61,2	53,2	1,142	60,7
Barium	57,0	1,083	62,0	—	—	—	—	—	—

Die relativen Cohäsionswerthe *HD* schwanken, wie man sieht, allerdings innerhalb enger Grenzen, aber es zeigt sich andererseits, dass vom Chloride zum Bromide und von diesem zum Jodide stets in demselben Sinne eine Abnahme des Werthes bemerklich ist, die doch gewiss nicht von Fehlerquellen herrühren kann.

Bedenkt man, dass die Steighöhe (wie sich aus den Werthen Valson's ergiebt, und wie auch Volkmann mit Recht gefolgert hat) stets bei Salzen mit analoger Constitution abnimmt mit wachsendem Moleculargewicht[1]), dass aber andererseits in einer solchen Salzgruppe das specifische Gewicht der Normallösung mit wachsendem Moleculargewicht zunimmt, so kann es nicht auffallen, dass bei dem immerhin geringen Unterschiede der Werthe *H*, durch deren Multiplication mit *D* Produkte erhalten werden, deren Zahlenwerthe noch weit weniger von einander unterschieden sind, wie diejenigen von *H*, — ohne dass bei so geringen Differenzen auf Wechselbeziehungen von Steighöhe und specifischem Gewichte geschlossen werden dürfte. Es giebt noch andere physikalische Eigenschaften, welche, durch Zahlenwerthe ausgedrückt, ähnlich den specifischen Gewichten für Normallösungen von Salzen einer Salzgruppe zunehmen mit wachsendem Moleculargewicht des Salzes; wollte man derartige Werthe mit den Steighöhen multipliciren, so würden sich muthmaasslich den obigen ganz ähnliche Verhältnisse zeigen, auch wenn jene physikalische Eigenschaft nicht die geringste Beziehung zu den Steighöhen, wie überhaupt den Capillaritätsconstanten hätte.

Anstatt die Aequivalentgewichte in einer constanten Menge Wasser zu lösen, habe ich einige Salzlösungen her-

---

[1]) Dieser Satz bezieht sich auch auf Lösungen gleicher Concentration.

gestellt, welche $^1/_4$ Moleculargewicht in Grammen in 1 Liter Lösung enthielten. Um einen anschaulicheren Vergleich meiner Tabelle mit derjenigen Valson's zu ermöglichen, sah ich in der folgenden Tabelle von einer Reduction der Werthe auf eine Normalröhre ab. Die Werthe beziehen sich auf die von mir benutzte Capillare $r = 0{,}188$ Mm.; h bezeichnet die Steighöhe, s das von mir bestimmte specifische Gewicht, und $h . s$ die relative Cohäsion. Die Temperatur betrug 16°.

	Molecularformel	s	h	$h . s$
Chlornatrium	$NaCl$	1,0117	78,26	79,18
Chlorammonium	NH_4Cl	1,0087	78,62	78,91
Bromammonium	NH_4Br	1,0128	77,81	78,80
Chlorkalium	KCl	1,0114	78,07	78,96
Bromkalium	KBr	1,0206	77,40	78,99
Jodkalium	KJ	1,0301	76,55	78,85
Kaliumchromat	K_2CrO_4	1,0379	76,53	79,44
Kaliumbichromat	$K_2Cr_2O_7$	1,0503	75,55	79,35
Kryst. Ferrocyankalium	$K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$	1,0599	75,10	79,60
„ Cuprisulfat	$CuSO_4 + 5H_2O$	1,0403	75,86	78,92
„ Magnesiumsulfat	$MgSO_4 + 7H_2O$	1,0299	76,65	78,94
„ Bariumchlorid	$BaCl_2 + 2H_2O$	1,0449	75,70	79,10
„ Bariumformiat	$(HCO_2)_2Ba + 2H_2O$	1,0533	75,56	79,59
„ Bariumacetat	$(CH_3CO_2)_2Ba + 1H_2O$	1,0629	74,04	78,70

Wie man sieht, liegen sämmtliche Cohäsionswerthe dieser Lösungen innerhalb ebenso enger Grenzen, wie diejenigen Valson's, und ich würde daher berechtigt sein, ein dem Gesetze Valson's analoges Gesetz auf Lösungen zu beziehen, welche in einer constanten Menge Wasser nicht eine gleiche Anzahl von Aequivalenten, sondern in gleichem Volumen eine gleiche Zahl von Molekülen enthielten.

Diese vorläufigen Versuche mussten mich nothwendig zu der Annahme führen, dass in Anbetracht der relativ so geringen Veränderung der Cohäsion einer Salzlösung für wachsende Concentrationen, und der von Volkmann nachgewiesenen Beziehungen der Cohäsionscurven von Lösungen verwandter Salze zu deren Moleculargewichten, es äusserst gewagt erscheinen musste, für mehrere Curven dasjenige Concentrationsverhältniss bestimmen zu wollen, für welches

die Werthe α gleich gross sind. Dass dieses Concentrationsverhältniss dem Verhältniss der Aequivalente ziemlich nahe kommen muss, ohne dass es demselben gleich zu sein braucht, geht, wie schon erwähnt, aus dem Satze Volkmann's hervor, wonach für gleich concentrirte Lösungen von Salzen einer Salzgruppe die Cohäsion abnimmt mit wachsendem Moleculargewicht.

Ich habe sodann eine grössere Zahl von Lösungen verschiedener Concentration untersucht und veröffentliche die Werthe in folgender Tabelle. Unter I findet sich die Anzahl der Gramme Substanz, welche in 100 Ccm. der Lösung (Temp. 15°) gelöst wurden.

Molecularformel	I	s	a^2	α
Chlornatrium, $NaCl$	10	1,0708	14,807	7,636
	20	1,1331	14,081	7,977
Kryst. Bromnatrium, $NaBr + 4H_2O$	10	1,0578	14,166	7,492
	20	1,1124	13,679	7,608
Ammoniumchlorid, NH_4Cl	10	1,0295	14,807	7,621
	20	1,0562	14,955	7,898
Ammoniumbromid, NH_4Br	10	1,0542	14,240	7,506
	20	1,1052	13,829	7,642
Kaliumchlorid, KCl	10	1,0628	14,241	7,565
	20	1,1205	13,918	7,798
Kaliumbromid, KBr	10	1,0703	14,015	7,501
	20	1,1382	13,414	7,634
Kaliumjodid, KJ	10	1,0737	13,837	7,428
	20	1,1440	13,182	7,517
Kryst. Bariumchlorid, $BaCl_2 + 2H_2O$	10	1,0759	13,901	7,479
	20	1,1490	13,273	7,625
Kaliumchromat, K_2CrO_4	10	1,0795	13,921	7,514
	20	1,1580	13,320	7,679
	40	1,2923	12,419	8,025
Kaliumhydroxyd, KOH	5	1,0382	14,495	7,524
	10	1,0731	14,318	7,682
	15	1,1064	14,205	7,859
	20	1,1369	14,102	8,016
Kaliumsulfat, K_2SO_4	10	1,0776	14,036	7,562
Wasserfr. Natriumsulfat, Na_2SO_4	10	1,0798	14,015	7,640
Kryst. Magnesiumsulfat, $MgSO_4 + 7H_2O$	10	1,0491	14,194	7,445
	20	1,0942	13,743	7,518
„ Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7H_2O$	10	1,0579	14,122	7,470
	20	1,1129	13,548	7,537

Molecularformel	I	s	a^2	α
Kryst. Cadmiumsulfat, $CdSO_4 + 4H_2O$	10	1,0790	13,827	7,460
	20	1,1522	13,021	7,501
" Mangansulfat, $MnSO_4 + 7H_2O$	10	1,0610	14,025	7,440
	20	1,1186	13,498	7,549
" Nickelsulfat, $NiSO_4 + 7H_2O$	10	1,0611	14,030	7,444
	20	1,1178	13,451	7,518
" Kobaltsulfat, $CoSO_4 + 7H_2O$	10	1,0558	14,100	7,443
	20	1,1073	13,583	7,520
" Kupfersulfat, $CuSO_4 + 5H_2O$	10	1,0656	13,968	7,442
	20	1,1278	13,357	7,533
" Ammoniumalaun, $Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$	10	1,0501	14,203	7,458
" Kalium-Eisenalaun, $Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$	10	1,0448	14,243	7,440
" Kalium-Chromalaun, $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$	10	1,0528	14,119	7,432
" Zink-Kaliumsulfat, $ZnSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$	10	1,0678	14,012	7,481
" Nickel-Kaliumsulfat, $NiSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$	10	1,0650	13,998	7,454
† " Natriumformiat, $HCO_2Na + 1H_2O$	10	1,0598	14,297	7,577
" Natriumacetat, $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$	10	1,0309	14,525	7,486
" Calciumformiat, $(HCO_2)_2Ca$	10	1,0664	14,051	7,491
" Calciumacetat, $(C_2H_3O_2)_2Ca + 1H_2O$	10	1,0505	14,017	7,363
" Bariumformiat, $(HCO_2)_2Ba + 2H_2O$	10	1,0815	13,912	7,523
" Bariumacetat, $(C_2H_3O_2)_2Ba + 1H_2O$	10	1,0677	13,846	7,392
" Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$	5	1,0172	14,448	7,348
	10	1,0337	14,137	7,307
" Citronensäure, $C_6H_8O_7 + H_2O$	10	1,0384	13,827	7,179
	20	1,0749	13,151	7,067
Glycerin, $C_3H_8O_3$	5	1,0108	14,551	7,350
	10	1,0207	14,401	7,349
	20	1,0403	14,034	7,300
Rechts-Weinsäure, $C_4H_6O_6$	5	1,0236	14,448	7,394
	10	1,0467	14,138	7,399
	20	1,0916	13,583	7,413
	30	1,1339	13,151	7,455
	40	1,1724	12,737	7,466
Wasserfr. Traubensäure, $C_4H_6O_6$	5	1,0226	14,447	7,387
	10	1,0455	14,137	7,391
Mannit, $C_6H_{14}O_6$	5	1,0171	14,560	7,404
	10	1,0342	14,393	7,443
†Dextrose, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$	10	1,0339	14,393	7,441
	20	1,0660	14,081	7,506

	Molecularformel	I	s	a^2	a
Kryst. Milchzucker,	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	10	1,0373	14,363	7,450
Rohrzucker,	$C_{12}H_{22}O_{11}$	5	1,0194	14,493	7,387
		10	1,0392	14,299	7,430
		20	1,0778	13,876	7,478
Harnstoff,	CON_2H_4	10	1,0276	14,544	7,473
		20	1,0533	14,205	7,482

Das † bei der Dextrose bedeutet, dass das Präparat nicht völlig rein war. Ebenso entsprachen die untersuchten organischen Salze theilweise nicht genau dem angegebenen Wassergehalt.

Aus obigen Versuchen ziehe ich als wesentlichstes Ergebniss den Schluss, dass zwischen Lösungen organischer Stoffe und anorganischer Salze kein wirklicher Unterschied besteht, und dass demnach für alle Lösungen mit grösster Wahrscheinlichkeit dieselben Gesetze gelten.

Dass bei dem geringen Wachsen der Cohäsion mit der Concentration es für Salzlösungen nicht gestattet ist, ähnliche Schlüsse zu ziehen, wie Duclaux für Lösungen organischer Flüssigkeiten ziehen durfte, ergiebt sich auch aus obiger Tabelle; es zeigen beispielsweise trotz sehr abweichenden Moleculargewichts fast sämmtliche untersuchten Sulfate und Zuckerarten bei gleicher Concentration der Lösung nahezu gleiche Cohäsion. Wenn ich daher auch nicht den directen Beweis zu liefern im Stande bin, dass das Gesetz von Valson unmöglich gelten kann, so halte ich doch die Aufstellung eines solchen Gesetzes gegenwärtig für durchaus unberechtigt.

Wie die beigefügte Tafel II einiger Cohäsionscurven lehrt, ist keine Lücke auszufüllen zwischen Lösungen organischer Flüssigkeiten und anorganischer Salze. Es giebt Lösungen fester organischer Stoffe, deren Cohäsion grösser ist, wie die des Wassers, und solche, deren Cohäsion unterhalb der des Wassers liegt. Namentlich charakteristisch und interessant ist aber das Verhalten von Lösungen der Rechts-Weinsäure und wasserfreien Traubensäure. Besonders die Rechts-Weinsäure vermittelt den Uebergang zwischen obigen beiden Körperklassen, denn die Cohäsion ihrer Lösung ist in allen Concentrationen nahezu constant und gleich der-

jenigen des Wassers. Dieselbe kann daher dargestellt werden durch eine (nahezu) gerade Linie, welche mit der X-Achse zusammenfällt. Für Lösungen der Weinsäure gilt demnach sehr annähernd der Satz:

Die Steighöhe ist umgekehrt proportional dem specifischen Gewichte.

Schon das Verhalten der Weinsäurelösung macht es wahrscheinlich, dass nur die Cohäsionscurven derjenigen Lösungen geradlinig sind, deren Cohäsion in allen Concentrationen gleich derjenigen des Wassers ist. Obwohl es nicht zu leugnen ist, dass die Cohäsionscurven der Salzlösungen für die untersuchten Concentrationen geraden Linien sehr nahe kommen, so halte ich es dennoch nicht für zweckmässig, von einem „der Concentration nahezu proportionalen Wachsen der Cohäsion“ zu reden. Es besteht, wie mir scheint, der einzige Unterschied der Cohäsionscurven von Salzlösungen und fester organischer Stoffe von denen der Lösungen und Mischungen der meisten organischen Flüssigkeiten darin, dass erstere Curven anfangs weniger gekrümmt sind, als die letzteren. Der Grund der geringeren Krümmung dürfte leicht zu erklären sein.

Weiter oben (siehe S. 191) zeigte sich, dass für Lösungen organischer Flüssigkeiten die Curve der Cohäsion um so steiler war, je geringer die Löslichkeit und je grösser (im negativen Sinne) die Cohäsion des gelösten Stoffes sich erwies. Diese Cohäsion wurde veranschaulicht durch die Ordinate, welche dem Werthe $x = \infty$ entsprach.

Ganz analoge Verhältnisse gelten für die Lösungen fester organischer Stoffe und Salze. Nur ist hier die Cohäsion dieser Stoffe, also der Abstand des Curvenpunktes für die unendliche Abscisse von der X-Achse meist weitaus grösser, als für organische Flüssigkeiten. Obwohl dieses schon nahe gelegt wird durch die Verschiedenheit des Aggregatzustandes, so verweise ich ausserdem auf die von Volkmann berechneten ungefähren Cohäsionen verschiedener Salze.[1]) Wenn auch diesen Werthen muthmaasslich keine

[1]) Volkmann, Pogg. Ann. [2] 17, 387.

grosse Genauigkeit zukommt, so geht aus ihnen doch mit Sicherheit hervor, dass die Cohäsion der meisten Salze von derjenigen des Wassers weit mehr unterschieden ist, wie diejenige der organischen Flüssigkeiten. Dass wir auch hier berechtigt sind, eine Abhängigkeit des Curvenverlaufs von der Lage des Punktes anzunehmen, welcher der Cohäsion des Salzes an sich entspricht, wird, abgesehen von den herrschenden Theorien über den Lösungsvorgang, schon dadurch wahrscheinlich, dass

1) wie für Salzlösungen, auch für Salze einer Salzgruppe an sich die Cohäsion (meist) abnimmt mit wachsendem Moleculargewicht;

2) die Krümmung der Cohäsionscurven anfangs um so grösser ist, je geringer die Cohäsion des gelösten Salzes ist.

Beides sind Folgerungen, welche ich aus der Arbeit Volkmann's gezogen habe. Man sehe die berechneten Cohäsionen der Salze S. 387 und die beigefügte Curventafel S. 560.

In Anbetracht der grossen Cohäsionswerthe von Chlorbarium, Chlorstrontium und Chlorcalcium ist es nicht zu verwundern, dass die von Volkmann bestimmten Curvenstücke der Lösungen einer geraden Linie nahezu gleichkommen, denn diese Curven verlaufen asymptotisch nach derjenigen Geraden, welche im (ungefähren) Abstande 15, bez. 30, bez. 28 parallel zur X-Achse gezogen ist. Nimmt man dagegen die Curven von Kaliumnitrat und Kaliumchlorid (siehe Volkmann's Curventafel), so ist eine relativ stärkere Krümmung nicht zu verkennen; diese wird erklärlich, wenn man die von Volkmann berechneten niedrigen Cohäsionswerthe beider Salze, 8 und 13, in Betracht zieht.[1])

Es liegt also auch nach dieser Richtung hin kein Grund vor, eine Grenze zu ziehen zwischen Lösungen organischer Flüssigkeiten und anorganischer Salze.

Wie die Tabellen S. 206—208 zeigen, habe ich fast

---

[1]) Betreffs der Curve des Chlorkaliums siehe auch Quincke, Pogg. Ann. **160**, 562.

immer das krystallisirte Salz in Lösung gebracht. Nach den Erfahrungen, welche in Bezug auf die Dampfspannung von Lösungen und deren Gefrierpunkt gemacht worden sind — beides Eigenschaften, welche ebensosehr Functionen der Cohäsion sind, wie die capillaren Steighöhen — musste ich annehmen, dass das Krystallwasser die Capillaritätsconstanten beeinflusst. Es zeigte sich auffallenderweise, dass dies wenigstens in den meisten Fällen wohl nicht der Fall ist, sondern dass meist nur das wasserfreie Molekül in Betracht zu ziehen ist.

Es liegen beispielsweise die specifischen Cohäsionswerthe a^2 von Lösungen der krystallwasserfreien Natrium- und Kaliumsalze bei gleichen Concentrationen beträchtlich höher, wie die entsprechenden Salze der schweren Metalle Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Cd etc. Vergleicht man aber in der Tabelle jene Constanten für 10proc. Lösung von Kalium- und wasserfreiem Natriumsulfat mit denjenigen gleich concentrirter Lösungen der krystallisirten Sulfate jener schweren Metalle, so sieht man, dass obige Regel sich nicht erfüllt, ja sogar umgekehrte Verhältnisse gelten. Ebenso würde bei dem unverkennbaren Einfluss, den die Grösse des Moleculargewichts auf die Steighöhe bez. spec. Cohäsion ausübt, unzweifelhaft bei jenen Sulfaten der Schwermetalle, und namentlich auch den Alaunen, der Werth der spec. Cohäsion weit niedriger gefunden worden sein, wenn das krystallwasserhaltige Molekül wirksam wäre. Auch würde es anders kaum zu erklären sein, dass der Lösung des krystallisirten Natriumacetats eine höhere Steighöhe zukommt, wie derjenigen des Natriumformiats, während für die anderen Formiate und Acetate das Acetat naturgemäss wegen seines grösseren Moleküls die niedrigere Steighöhe besitzt. Ebenso würde wohl hier zu erwähnen sein, dass die Steighöhe einer krystallwasserhaltigen Traubensäurelösung etwas höher liegt wie diejenige einer gleich concentrirten Rechts-Weinsäurelösung.

Die Constante a^2 einer 10proc. Kaliumsulfatlösung ist allerdings von Volkmann und mir ein wenig höher liegend gefunden worden, wie die einer gleichen concentrirten Lösung

entwässerten Natriumsulfats. Sollten diese Werthe nicht von Fehlerquellen beeinflusst sein, so würde hier vielleicht das Krystallwasser eine Rolle spielen. Das Verhalten einer Natriumsulfatlösung bei 33° müsste hierüber Aufklärung geben.

Die Gültigkeit des von Volkmann ausgesprochenen Satzes, dass in einer Gruppe von Salzen mit analoger chemischer Constitution die Cohäsion der Lösung um so grösser ist, je geringer das Moleculargewicht, ergiebt sich, wie schon hervorgehoben, auch aus den von mir erhaltenen Werthen. Ein ganz gleicher Satz gilt, wie Volkmann schon ausgesprochen, auch für die specifische Cohäsion. Um die Abhängigkeit dieser Constanten von der Concentration festzustellen, habe ich für viele der in obiger Tabelle genannten Salze die Steighöhe in einer grösseren Zahl von Concentrationen genommen. Es mag genügen, wenn ich nur für einige wenige Salzlösungen die auf ein Normalrohr reducirte Steighöhe veröffentliche.

I	Chlor-ammonium a^2	Chlor-natrium a^2	Chlor-kalium a^2	Brom-kalium a^2	Jod-kalium a^2
2,5	—	14,617	14,617	14,577	14,485
5	14,767	14,525	14,522	14,393	14,289
10	14,807	14,307	14,241	14,015	13,837
15	14,852	14,185	14,053	13,752	13,528
20	14,955	14,081	13,918	13,414	13,132

	Kryst. Magnesium-sulfat a^2	Kryst. Zink-sulfat a^2	Kryst. Cadmium-sulfat a^2	Kryst. Nickel-sulfat a^2	Kryst. Mangan-sulfat a^2
2,5	14,598	14,579	14,559	14,577	14,525
5	14,485	14,389	14,299	14,389	14,393
10	14,194	14,122	13,827	14,030	14,025
15	14,019	13,823	13,455	13,822	13,742
20	13,743	13,543	13,021	13,451	13,498

Es gelten somit für die Lösungen der Salze in Bezug auf die specifische Cohäsion Gesetze, welche den in meiner ersten Abhandlung für die Lösungen organischer Flüssigkeiten aufgestellten genau entsprechen.[1]) Die Curven der

[1]) Siehe Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2303 u. 2308.

specifischen Cohäsion haben dieselbe Gestalt, wie die entsprechenden Curven der Lösungen organischer Flüssigkeiten (siehe auch Volkmann's Curventafel). Dividirt man die Werthe a^2 durch das Moleculargewicht der gelösten Stoffe, so erhält man Werthe, deren bei gleicher Concentration genommene Differenzen nahezu constant sind. Es würde daher auch der auf die Lösungen vieler Flüssigkeiten in meiner ersten Abhandlung bezogene Satz (a. a. O. S. 2308) auf die Lösungen (verwandter) Salze Anwendung finden. Auch ein dem Duclaux'schen Gesetze entsprechender Satz gilt mit grosser Wahrscheinlichkeit, allerdings nur angenähert, für die specifische Cohäsion der Salzlösungen, angenäherter aber auch hier für die wirkliche Cohäsion.

Untersuchungen von Salzlösungen in anderen Lösungsmitteln als Wasser sind meines Wissens bisher nur von Quincke ausgeführt worden. Derselbe[1]) hat Lösungen von Chlorlithium und Chlorcalcium in Alkohol untersucht, und fand, dass für diese Lösungen dieselben Gesetze gelten, wie für die betreffenden Lösungen in Wasser. Ueber Untersuchungen von Salzlösungen in verdünnten Alkoholen ist mir nichts bekannt. Ich habe daher eine Anzahl Lösungen von Salzen und festen organischen Stoffen, welche in verdünntem Methyl- und Aethylalkohol verschiedener Concentration gelöst wurden, in Bezug auf ihre Capillaritätsconstanten untersucht.

Es zeigte sich bei diesen Lösungen theilweise ein Verhalten, welches demjenigen wässriger Lösungen gerade entgegengesetzt war.

So erhöht bekanntlich Chlorammonium bei der Lösung in Wasser dessen Capillaritätsconstante a^2. Löst man dagegen Salmiak in nicht zu verdünntem Weingeist, so findet eine Erniedrigung jener Capillaritätsconstante des Lösungsmittels statt. Der Salmiak verhält sich daher gerade entgegengesetzt jenen — namentlich aromatischen — Stoffen, von welchen S. 182 die Rede war. Es musste demnach

[1]) Quincke, Pogg. Ann. 160, 566.

auch für Salmiaklösungen eine Concentration des Weingeistes geben, deren specifische Cohäsion durch Auflösen von Chlorammonium weder erhöht noch erniedrigt wurde. Diese Concentration beträgt für wässrigen Aethylalkohol nahezu 1/2 Volumprocent, für wässrigen Methylalkohol etwa 1 Volumproc. Mehr als 20 % Chlorammonium brachten bei ihrer Auflösung nicht die geringste Veränderung der Steighöhe hervor.

In folgender Tabelle gebe ich die Capillaritätsconstanten a^2 und α für mehrere Lösungen in 10 volumproc. Aethylalkohol. In Col. I findet sich die Anzahl der Gramme Substanz, welche in 100 Ccm. der Lösung (Temp. 16°) enthalten waren. Zimmertemperatur 16°.

	I	s	a^2	α
Lösungsmitt.: Aethylalkohol 10 Volproc.		0,9859	10,436	5,144
Ammoniumchlorid	5	1,0027	10,143	5,085
	10	1,0174	9,825	4,997
Natriumchlorid	5	1,0232	9,768	4,997
	10	1,0567	9,071	4.792
Kaliumchlorid	5	1,0185	9,769	4,975
	10	1,0485	9,334	4,893
Kaliumbromid	5	1,0220	9,926	5,072
	10	1,0566	9,492	5,015
Kaliumjodid	5	1,0241	9,938	5,089
	10	1,0600	9,503	5,036
Kryst. Magnesiumsulfat	5	1,0118	9,983	5,050
	10	1,0354	9,609	4,974
„ Zinksulfat	5	1,0155	9,988	5,068
	10	1,0435	9,609	5,013
„ Cadmiumsulfat	5	1,0266	9,879	5,071
	10	1,0647	9,376	4,991
„ Citronensäure	5	1,0065	10,220	5,143
	10	1,0260	10,045	5,152
	20	1,0686	9,691	5,154
Glycerin	10	1,0093	10,235	5,166
	20	1,0314	10,065	5,191

Werden aus den erhaltenen Werthen die Curven der specifischen und wirklichen Cohäsion construirt, so ergeben sich die folgenden Gesetzmässigkeiten:

1) Die Curven der specifischen Cohäsion sämmtlicher untersuchten Stoffe liegen unterhalb der X-Achse, d. h. die specifische Cohäsion der untersuchten Lösungen ist

stets kleiner, wie die des Lösungsmittels, und nimmt mit wachsender Concentration ab.

2) Die Curven der wirklichen Cohäsion liegen:

a. für sämmtliche untersuchten Salzlösungen gleichfalls unterhalb der X-Achse, d. h. die wirkliche Cohäsion der Salzlösung ist geringer wie die des Lösungsmittels, und nimmt mit wachsender Concentration ab;

b. für eine Lösung von Citronensäure innerhalb der X-Achse; die Cohäsionscurve der Citronensäurelösung wird annähernd durch eine gerade Linie dargestellt;

c. für Lösungen von Glycerin ein wenig oberhalb der X-Achse.

Zu interessanten Ergebnissen führt ein Vergleich dieser Curven mit denjenigen, welche den genannten Körpern in wässriger Lösung entsprechen.

Die specifische Cohäsion liegt beide Male (mit Ausnahme der wässrigen Salmiaklösungen) unterhalb derjenigen des Lösungsmittels.

Während aber in wässriger Lösung für eine Salzgruppe von analoger chemischer Constitution bei gleichen Concentrationen eine Abnahme der specifischen Cohäsion mit wachsendem Moleculargewicht des Salzes erfolgt, wird in 10proc. Aethylalkohol meist eine Zunahme bemerklich.

Dies ist der Fall beim Uebergang von Chlornatrium zum Chlorkalium, wie auch ferner vom Chlorkalium zum Bromkalium, zum Jodkalium, nicht aber, wie man sieht, in der Gruppe der Sulfate von Magnesium, Zink und Cadmium.

Die Constanten a^2 sind hier beim Magnesium- und Zinksulfat vollständig gleich, und grösser wie in den entsprechenden Concentrationen beim Cadmiumsulfat.

Ich folgere aus diesen Thatsachen, eingedenk des Verhaltens jener Salze in wässriger Lösung, dass es für zwei verwandte Salze stets eine Concentration des Weingeistes giebt, in welcher die Constanten a^2 der Salzlösungen für dasselbe x gleich gross sind, für welche demnach die Curven der specifischen Cohäsion beider Lösungen zusammenfallen. Für die Halogensalze des Kaliums und für Natriumchlorid

liegt diese Concentration zwischen 0 und 10 %, dagegen für Magnesium- und Zinksulfat genau bei 10 %.

Würde ich die Sulfate des Magnesiums, Zinks und Cadmiums in concentrirterem Weingeist lösen, so würde sich ganz analog den übrigen Salzen zeigen, dass die specifische Cohäsion der Lösung mit wachsendem Moleculargewicht des Salzes zunimmt. Versuche, die mit verschiedenen Salzlösungen in concentrirterem wässrigen Methyl- und Aethylalkohol gemacht werden, berechtigen mich zu der Aufstellung jener Behauptung.

Bezüglich der Curven der wirklichen Cohäsion gelten ganz ähnliche Erwägungen.

Hervorzuheben ist die Thatsache, dass die Cohäsion der Salzlösungen in 10proc. Weingeist geringer ist, als die des Weingeistes, und zwar findet hier stets bei gleicher Concentration für Lösungen von Salzen analoger Constitution mit wachsendem Moleculargewicht des Salzes eine Erhöhung der Cohäsion statt, während in wässrigen Lösungen bekanntlich eine Erniedrigung erfolgt. Während ebenso in wässeriger Lösung durch Citronensäure und Glycerin eine Erniedrigung der Cohäsion eintritt, ist dies nicht der Fall beim Lösen dieser Körper in 10proc. Alkohol. Für Citronensäurelösungen gilt hier dasjenige, was für Weinsäure und Traubensäure in wässriger Lösung gesagt wurde.

Aus der Thatsache, dass die Cohäsionscurven der untersuchten Salzlösungen in 10proc. Alkohol unterhalb, in Wasser gelöst oberhalb der X-Achse liegen, folgte mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass es für jedes Salz eine Concentration des Weingeistes geben musste, deren wirkliche Cohäsion nicht beeinflusst wurde durch Auflösen von Salz. Ein Gleiches gilt für Glycerin und vielleicht für die meisten organischen Stoffe.

Da ferner für Lösungen von Salzen einer Gruppe (bei gleicher Concentration) mit wachsendem Moleculargewicht des Salzes eine Erniedrigung oder Erhöhung der Cohäsion erfolgt, je nachdem die Salze in Wasser oder 10proc. Alkohol gelöst wurden, so war von vornherein anzunehmen, dass obiger Concentrationspunkt des Weingeistes für Lösungen

von Salzen einer Gruppe derselbe oder nahezu derselbe war, dass die Cohäsionscurve von Salzlösungen einer Gruppe nahezu bei demselben Concentrationspunkte des Lösungsmittels mit der X-Achse zusammenfiele.

Diese Voraussetzung zeigte sich angenähert erfüllt.

In folgender Tabelle gebe ich für verschiedene Salzgruppen den Concentrationspunkt des Weingeistes an, für welchen die Cohäsion der Lösung nahezu constant ist. Unter I findet sich die Anzahl der Gramme Substanz, welche in 100 Ccm. der Lösung (Temp. 16°) enthalten waren.

	I	s	a^2	α
Lösungsmitt.: Weingeist v. 1,15 Volproc.		0,9975	13,827	6,897
Chlornatrium	5	1,0347	13,406	6,935
	10	1,0684	12,934	6,909
	20	1,1820	12,137	6,870
Chlorkalium	10	1,0606	13,047	6,919
	20	1,1167	12,333	6,885
Bromkalium	10	1,0694	12,944	6,921
	20	1,1386	12,201	6,946
Jodkalium	10	1,0717	12,887	6,906
	20	1,1480	12,070	6,928
Lösungsmitt.: Weingeist v. 1,8 Volproc.		0,9964	13,357	6,655
Wasserfr. Chlorcalcium	10	1,0782	12,389	6,679
	20	1,1517	11,571	6,664
„ Chlorstrontium	10	1,0784	12,359	6,664
	20	1,1536	11,440	6,599
„ Chlorbarium	10	1,0857	12,248	6,649
	20	1,1695	11,289	6,602
† Lösungsmitt.: Weingeist v. 5,3 Volproc.		0,9916	11,750	5,826
Kryst. Magnesiumsulfat	5	1,0170	11,327	5,759
	10	1,0410	11,030	5,740
„ Zinksulfat	5	1,0270	11,289	5,797
	10	1,0598	10,923	5,787
„ Cadmiumsulfat	5	1,0324	11,233	5,798
	10	1,0707	10,688	5,723

Für die letztere, mit † bezeichnete Gruppe der Sulfate dürfte der Procentgehalt des Lösungsmittels um $^1/_{10}$ — $^2/_{10}$ % zu hoch angegeben sein.

Aus der Tabelle ziehe ich die Folgerungen:

1) Es giebt für Salze (und andere Stoffe) eine Concentration von wässrigem Alkohol, in welcher

die Cohäsion der Salzlösung stets constant und gleich derjenigen des Weingeistes ist, oder in welcher die Steighöhe der Lösung stets umgekehrt proportional ist dem specifischen Gewichte derselben.

2) Für Salze einer Gruppe ist diese Concentration gleich oder nahezu gleich.

Muthmaasslich gilt ein dem Satze 2 analoger Satz auch für organische Körper einer Reihe, obwohl hierauf bezügliche Versuche nicht gemacht worden sind.

Der Umstand, dass sich die Cohäsionscurven bei Veränderung der Concentration des Lösungsmittels mehr und mehr der X-Achse nähern oder von dieser entfernen, mit anderen Worten, dass das Gesetz einer umgekehrten Proportionalität von Steighöhe und specifischem Gewichte mehr oder weniger angenähert, in einer bestimmten Concentration aber genau gilt, scheint mir sehr lehrreich zu sein.

Es giebt so viele Gesetze, namentlich solche, welche sich auf Lösungen beziehen, die nur angenähert gelten und bei denen man sich nicht erklären kann, weshalb keine genaue Gültigkeit stattfindet. Vielleicht dürfte häufig der Grund hiervon in analogen Beziehungen zu suchen sein, wie den obigen, und es wäre möglich, dass viele Gesetze, die für Lösungen in Wasser nur annähernd gelten, bei einer bestimmten Variation des Lösungsmittels genaue Gültigkeit zeigen.

Ich beabsichtige, hiermit meine Capillaritätsuntersuchungen vorläufig zu schliessen, obwohl es wünschenswerth wäre, auch den Einfluss der Temperatur auf das Capillarverhalten der Lösungen zu untersuchen, und namentlich die Constanten bei den Siedepunkten derselben festzustellen; doch habe ich vorläufig von derartigen Untersuchungen abgesehen, da dieselben mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sein dürften.

Bonn, Laboratorium des Hrn. Prof. Freytag.

Ueber die Zuverlässigkeit elektrischer Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen;

von

Wilh. Ostwald.

Von berufener Seite bin ich aufmerksam gemacht worden, dass die von Kohlrausch ausgebildete Methode, elektrische Widerstände mit Hülfe von Wechselströmen zu bestimmen, bei organischen Verbindungen, auf welche ich sie angewendet habe, möglicher Weise fehlerhafte Resultate geben könnte. Eine Voraussetzung der Methode ist nämlich, dass die während eines Stromstosses ausgeschiedenen Jonen beim nächsten, in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Stromstosse wiederum vollständig gebunden werden, da sonst ein Rückstand von Polarisation bleibt und der Widerstand zu gross gefunden wird. Essigsäure aber zerfällt bei der Elektrolyse in Aethan und Kohlensäure einerseits, Wasserstoff andererseits, und aus diesen Stoffen kann sich Essigsäure nicht wieder bilden.

Nun lässt sich freilich darauf hinweisen, dass die Elektrolyse der Essigsäure principiell keinen Unterschied gegen die anorganischer Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Salpetersäure, zeigt. Die Jonen sind in einem Falle CH_3COO und H, im anderen Falle NO_3 und H oder SO_4 und 2H. Ob nun $2CH_3COO$ secundär in C_2H_6 und $2CO_2$ übergeht, oder $4NO_3$ mit dem Lösungswasser $4NO_3H$ und O_2 bildet, macht keinen wesentlichen Unterschied; hat ein secundärer Vorgang überhaupt stattgefunden, so kann die entsprechende Reaction durch den entgegengesetzten Strom nicht mehr rückgängig gemacht werden, und die Polarisation bringt den erwähnten Fehler im einen wie im anderen Falle hervor. Nachdem Tollinger[1]) bereits nach einer einwurfsfreien Methode die Zulässigkeit des Verfahrens von Kohlrausch für anorganische Verbindungen nachgewiesen hat, ist die Ausdehnung

[1]) Wied. Ann. 1, 510 (1877).

dieses Ergebnisses auf organische Verbindungen wohl ausser Zweifel, da bei einigen hundert Stromwechseln in der Secunde die secundären Reactionen überhaupt nicht stattfinden.

Da indessen möglicher Weise die vorstehenden Verallgemeinerungen doch aus irgend einem Grunde unzulänglich sein können, habe ich mich um ihre experimentelle Bestätigung bemüht. Allerdings kommt bei der Anwendung der Methode auf organische Säuren demjenigen, der sie selbst handhabt, ein Zweifel in Bezug auf ihre Zuverlässigkeit nicht so leicht, da die Schärfe und Beständigkeit der Einstellungen die Möglichkeit secundärer Erscheinungen von veränderlicher Beschaffenheit, wie einen Rückstand an Polarisation, völlig ausschliesst. Doch ist bei einem derartigen Bedenken auch ein objectiver Nachweis wünschenswerth, dass in der That der fragliche Fehler nicht vorhanden ist.

Man kann sich nun leicht überzeugen, dass wenn man die Intensität und Dauer der im Inductorium entstehenden Wechselströme in beliebigen Grenzen verändert, die Einstellung des Gleitcontactes der Wheatstone-Kirchhoff'schen Combination völlig dieselbe bleibt. Ich führe beispielshalber Messungen an normaler Essigsäure (60 Grm. im Liter) an. Zu den Versuchen diente theils ein ganz kleines Inductorium, wie solche zu medicinischen Zwecken verwendet werden, welches successive durch ein Daniell- bis zu sechs Bunsenelementen betrieben wurde, andererseits ein „Funkengeber“ mit 1 Cm. Funkenlänge unter gleichen Aenderungen des inducirenden Stromes. Durch passende Verstellung der Contactfeder am Unterbrecher wurde dafür gesorgt, dass die Zahl der Stromwechsel etwa zwischen 30 und 600 in der Secunde variirte. Die nachstehende Zusammenstellung erweist die vollkommene Gleichheit der unter so verschiedenen Bedingungen erhaltenen Einstellungen des Gleitcontactes.

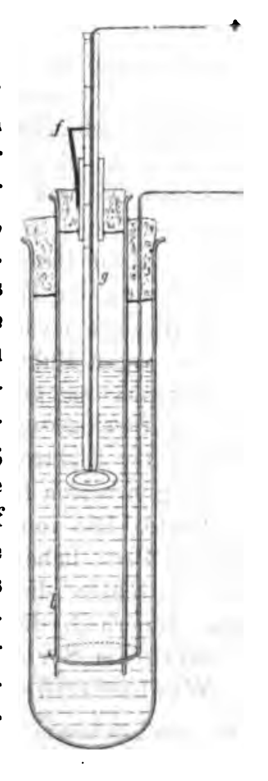
Kleiner Inductionsapparat.

1	Daniell,	schneller Stromwechsel	728,2
6	„	„ „	728,5
6	Bunsen,	„ „	728,4
6	„	langsamer Stromwechsel	728,4

Grosser Inductionsapparat.

1 Daniell,	schneller Stromwechsel	728,4
6 „	„ „	728,2
6 Bunsen,	„ „	728,6
6 „	langsamer Stromwechsel	728,5

Bei dem Versuche, eine weitere Controle meiner Zahlen nach einer anderen Methode zu gewinnen, stiess ich auf erhebliche Schwierigkeiten, welche mir die Vorzüge der Methode von Kohlrausch in eindringlichster Weise klar machten. Einigermaassen zuverlässige Werthe, die aber an Genauigkeit weit hinter den mit Wechselströmen gewonnenen zurückstehen, erhielt ich nach der alten Methode von Horsford in der von Tollinger[1]) angewandten Form, die ich noch ein wenig modificirte. In die beiden Stromkreise eines Differentialgalvanometers wurde je ein Zersetzungsgefäss und dazu einerseits ein Ballast von Neusilberdraht, andererseits ein Widerstandskasten von 4000 Einheiten gebracht; nachdem mit Hülfe des letzteren die Einstellung des Galvanometers auf Null zurückgeführt war, wurde eine Elektrode um ein genau gemessenes Stück verschoben und das Gleichgewicht wieder hergestellt. Der Unterschied der Rheostatenablesungen gab den Widerstand der Flüssigkeitssäule zwischen beiden Einstellungen der Elektrode.



Den Widerstandsgefässen gab ich die beistehend gezeichnete Form. In ein Probirglas wird eine zweite, unten offene Röhre *b* gesteckt, welche etwas über dem unteren

---

1) Wied. Ann. 1, 510 (1877).

Ende aussen eine ringförmige Elektrode von Platindraht, e_1, trägt. Die andere Elektrode ist spiralförmig und befindet sich am unteren Ende der schmalen Glasröhre g, welche sich durch eine Führung in der Achse der Röhre b bewegt. Zum Zwecke genauer Einstellung trägt g in je ein Centimeter Entfernung eingeätzte Theilstriche, in welche die Schneide einer an der Führung befestigten Feder f beim Bewegen der Elektrode eingreift; dadurch kann mit grosser Sicherheit der Elektrode stets genau dieselbe Stellung gegeben werden.

Die Versuche nach dieser Methode haben sich nicht genau ausführen lassen. Hat man das Differentialgalvanometer auf Null gebracht, so bleibt es dort nicht stehen, sondern das Bild der Scala schwankt beständig bald langsam, bald ruckartig hin und her, so dass die Einstellung nur eine ungefähre sein kann. Ich habe kein Mittel gefunden, diesem Uebelstande abzuhelfen; weder Aenderung der Stromstärke, noch Platinirung der Elektroden, weder Vergrösserung derselben zu Blechen, noch Verkleinerung auf nur 3 Mm. lange Drahtenden ergab Ruhe. Ich habe schliesslich dadurch zu einem einigermaassen guten Mittelwerth zu gelangen gesucht, dass ich in regelmässigen Intervallen von 3 Minuten nach Verstellung der Elektroden die Ablesungen machte, und die Beobachtung in beiden Lagen wiederholt, gewöhnlich je zehnmal ausführte. Die von Tollinger[1]) angegebene Genauigkeit von 0,1 Proc. habe ich auch nicht annähernd erreichen können; ich schätze die möglichen Fehler bis auf etwa ein Procent. Innerhalb dieser Grenzen stimmen aber die mit constantem Strom gefundenen Zahlen mit den durch Wechselströme erhaltenen überein.

Die nachstehende Tabelle enthält die Zahlenbelege; unter I stehen die mit Wechselströmen erhaltenen Widerstände in Siemenseinheiten, unter II die mit constantem Strome gemessenen Widerstände, unter III das Verhältniss der beiden.

[1]) A. a. O. S. 516.

	I	II	III
Schwefelsäure, zehntel-normal	23,67	101	4,27
Phosphorsäure, normal	25,27	107	4,24
Oxalsäure, normal	9,331	39,6	4,25
Weinsäure, normal	76,86	324	4,22
Citronensäure, normal	105,5	445	4,22
Milchsäure, normal	166,7	715	4,28
Ameisensäure, normal	103,5	442	4,27
Essigsäure, normal	372,1	1592	4,27
Malonsäure, normal	57,48	244	4,25

Der Mittelwerth des Verhältnisses ist 4,25; die einzelnen Werthe weichen von demselben um höchstens 0,03, also weniger als ein Procent, ab. Da in der Tabelle sich sowohl anorganische, wie organische Säuren vorfinden, und für erstere schon früher durch Tollinger die Zulässigkeit der Wechselstrommethode erwiesen worden ist, so ist die allgemeine Anwendbarkeit der letzteren auch für organische Verbindungen ausser Zweifel.

Riga, Februar 1885.

Ueber die Basicität der Unterschwefelsäure;

von

H. Trey.

Vor nunmehr sechs Jahren wurde von Kolbe[1]) die Vermuthung ausgesprochen, dass die Unterschwefelsäure eine einbasische Säure sei, da die von ihm veranlassten Versuche, ein saures Salz der Unterschwefelsäure oder ein neutrales Salz mit zweierlei Basen, eine Aethersäure oder eine Aminsäure derselben darzustellen, ein negatives Resultat ergaben.

Von Prof. Dr. W. Ostwald[2]) ist nun zuerst auf einen Unterschied zwischen ein- und mehrbasischen Säuren auf-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 485.
[2]) Das. [2] 23, 209.

merksam gemacht worden, der darin besteht, dass bei letzteren die lösende Kraft, welche sie auf unlösliche Verbindungen ausüben, durch Hinzufügung ihrer neutralen Salze vermindert, bei den einbasischen Säuren aber durch die Gegenwart ihrer neutralen Salze vermehrt wird. Ein gleicher Einfluss war auch bei der Einwirkung der Säuren mit ihren Salzen auf Methylacetat zu erwarten, und es erschien daher möglich, die Frage nach der Basicität der Unterschwefelsäure auf diesem Wege einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Auf den Vorschlag von Prof. W. Ostwald unternahm ich nun diese Untersuchung und bediente mich bei derselben der von ihm begründeten Methode der Katalyse des Methylacetats.[1]) In Folgendem ist zunächst die Ausführung des Verfahrens beschrieben.

Es wurden Versuchsflüssigkeiten hergestellt, die ein Gramm-Aequivalent Säure in 2 resp. 4 Litern enthielten und ebensolche, zu denen ein Gramm-Aequivalent des entsprechenden Salzes hinzugefügt wurde. Diese Verhältnisse mussten deshalb gewählt werden, weil es sich ergab, dass die Löslichkeit der unterschwefelsauren Salze durch die Gegenwart von Unterschwefelsäure bedeutend vermindert wird, und zwar beim Kalisalz mehr als beim Natronsalz. Von diesen Lösungen wurden 10 Ccm. in ein Fläschchen gegeben, auf die Temperatur des Thermostaten (25°) gebracht und dann 1 Ccm. Methylacetat hinzugesetzt. Nach Verlauf einer gewissen Zeit wurde dann in Intervallen von 10 Minuten 1 Ccm. der Lösung mit einer feinen Pipette herausgenommen und mit verdünntem Barytwasser (circa $^1/_{20}$ normal) titrirt, wobei die Zunahme x der freien Säure ein Maass für den Zerfall des Methylacetats giebt. Nach Verlauf einer passenden Zeit wird schliesslich der Endwerth b bestimmt.

Die nun folgenden Tabellen, von denen je zwei parallelen Versuchen entsprechen, enthalten 1) die Zeit t, 2) die experimentell gefundenen Werthe x, auf $^1/_{20}$ normalen Barytwassers reducirt, 3) die Grösse $\log b - \log (b-x)$, 4) den vorigen Werth, dividirt durch t. Die Berechnung ist mit

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 449.

Zuhülfenahme der von Prof. W. Ostwald veröffentlichten Tabelle[1]) über den Werth log b — log $(b - x)$ ausgeführt.

Tab. Ia. Chlorwasserstoffsäure (2 L.).

t	x		log b — log $(b - x)$	Const.
240	1013		3442	14,34
250	1044		3605	14,42
260	1076		3781	14,54
270	1097		3901	14,45
280	1125		4065	14,52
290	1145		4186	14,44
300	1168		4330	14,43
∞	1852 1849	1851		14,45

Tab. Ib.

t	x		log b — log $(b - x)$	Const.
240	1007		3468	14,53
250	1032		3623	14,49
260	1061		3786	14,56
270	1087		3936	14,58
280	1111		4079	14,57
290	1134		4203	14,49
300	1154		4350	14,50
∞	1823 1824	1824		14,53

Const. 14,45 }
" 14,53 } Mittel 14,49

Tab. IIa. Chlorwasserstoffsäure (2 L.) und Chlornatrium.

t	x		log b — log $(b - x)$	Const.
240	1053		3773	15,72
250	1086		3966	15,86
260	1113		4130	15,88
270	1136		4273	15,83
280	1160		4431	15,83
290	1182		4579	15,79
300	1205		4741	15,80
∞	1812 1815	1814		15,82

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 406.

Tab. IIb.

t	x	$\log b - \log (b - x)$	Const.
240	1061	3909	15,87
250	1089	3972	15,89
260	1119	4155	15,98
270	1137	4269	15,81
280	1165	4451	15,90
290	1186	4593	15,84
300	1201	4770	15,96
∞	1819 1814 [1817]		15,88

Const. 15,82 }
„ 15,88 } Mittel 15,85

Tab. IIIa. Chlorwasserstoffsäure (4 L.)

480	996	3366	7,01
490	1013	3454	7,05
500	1027	3526	7,05
510	1041	3591	7,04
520	1054	3671	7,06
530	1066	3738	7,05
540	1086	3851	7,13
∞	1844 1849 [1847]		7,06

Tab. IIIb.

480	995	3377	7,02
490	1008	3444	7,08
500	1023	3523	7,05
510	1038	3593	7,05
520	1048	3658	7,03
530	—	—	—
540	1083	3854	7,14
∞	1840 1842 [1841]		7,05

Const. 7,06 }
„ 7,05 } Mittel 7,06

Tab. IVa. Chlorwasserstoffsäure (4 L.) und Chlorkalium.

480	1014	3473	7,24
490	1034	3578	7,30
500	1049	3660	7,32
510	1065	3749	7,35

t	x	log b — (log b — x)	Const.
520	1079	3825	7,36
530	1091	3896	7,35
540	1101	3955	7,32
∞	1838 1845 [1842]		7,32

Tab. IVb.

480	1019	3490	7,27
490	1035	3575	7,30
500	1050	3656	7,31
510	1062	3722	7,30
520	1077	3796	7,30
530	1090	3881	7,32
540	1103	3956	7,33
∞	1846 1843 [1845]		7,30

Const. 7,32 }
„ 7,30 } Mittel 7,31

Wie man sieht, zeigt sich ein erheblicher Unterschied zwischen den Constanten für Chlorwasserstoffsäure allein und für die von Chlorwasserstoffsäure mit ihren Salzen. Nun sind aber die hier erhaltenen Werthe nicht unmittelbar vergleichbar, da durch das hinzugesetzte Salz das Volum vermehrt worden, die Geschwindigkeit der Reaction mithin in demselben Verhältniss vermindert wird. Man muss daher die erhaltenen Constanten mit dem specifischen Volumen der betreffenden Lösung multipliciren, oder, was dasselbe ist, durch ihr specifisches Gewicht dividiren. Auch ist das Verhältniss der Volume der Säure allein und der Säure plus dem Salze gleich dem reciproken Verhältnisse des Säuretiters der beiden Lösungen. Corrigirt man die obigen Werthe in dieser Weise, so gestaltet sich das Verhältniss zwischen den Constanten folgendermaassen:

HCl (2 L.)	HCl (2 L.) + NaCl	HCl (4 L.)	HCl (4 L.) + KCl
14,49	corr. 16,03	7,06	corr. 7,38

Die durch das hinzugefügte Salz bewirkte Erhöhung der Constanten ist, wie ersichtlich, bedeutend.

Tab. Va. Schwefelsäure (2 L.).

t	x		log b — (log b — x)	Const.
360	890		2898	8,05
370	917		3024	8,17
380	937		3121	8,21
390	950		3185	8,17
400	967		3270	8,18
410	979		3331	8,12
420	999		3434	8,16
∞	1825 1831	1828		8,15

Tab. Vb.

t	x		log b — (log b — x)	Const.
360	892		2916	8,10
370	913		3015	8,15
380	936		3127	8,23
390	950		3195	8,19
400	963		3261	8,15
410	978		3337	8,14
420	998		3441	8,19
∞	1822 1825	1824		8,16

Const. 8,15 } Mittel 8,16
„ 8,16 }

Tab. VIa. Schwefelsäure (2 L.) und schwefelsaures Natrium.

t	x		log b — (log b — x)	Const.
420	681		2048	4,88
430	691		2087	4,85
440	703		2134	4,85
450	715		2181	4,85
460	729		2237	4,86
470	739		2278	4,85
480	756		2347	4,89
∞	1810 1811	1811		4,86

Tab. VIb.

t	x	log b — (log b — x)	Const.
420	683	2047	4,87
430	695	2094	4,87
440	706	2137	4,86
450	718	2184	4,85
460	731	2235	4,86

t	x	$\log b - \log (b-x)$	Const.
470	745	2291	4,87
480	754	2328	4,85
∞	1816 1818 [1817]		4,86

Const. 4,86 } Mittel 4,86
" 4,86 }

Tab. VIIa. Schwefelsäure (4 L.).

720	896	2944	4,09
730	907	2997	4,11
740	919	3054	4,13
750	926	3087	4,12
760	934	3118	4,10
770	944	3176	4,13
780	952	3216	4,12
∞	1819 1820 [1820]		4,13

Tab. VIIb.

720	902	2968	4,12
730	909	3001	4,11
740	920	3053	4,13
750	931	3107	4,14
760	938	3141	4,13
770	946	3181	4,13
780	955	3225	4,13
∞	1821 1823 [1822]		4,13

Const. 4,13 } Mittel 4,13
" 4,13 }

Tab. VIIIa. Schwefelsäure (4 L.) und schwefelsaures Kalium.

720	619	1847	2,57
730	—	—	—
740	625	1870	2,53
750	631	1885	2,51
760	638	1918	2,52
770	652	1971	2,56
780	658	1994	2,56
∞	1788 1785 [1787]		2,54

Tab. VIII b.

t	x		$\log b - \log (b-x)$	Const.
720	613		1828	2,54
730	616		1840	2,52
740	627		1881	2,54
750	631		1896	2,53
760	641		1932	2,54
770	656		1991	2,59
780	659		2003	2,57
∞	1786 1782	1784		2,55

Const. 2,54 } Mittel 2,55
" 2,55 }

$^1/_2\,H_2SO_4$ (2 L.) $^1/_2\,H_2SO_4$ (2 L.) + $^1/_2\,Na_2SO_4$
8,16 corr. 4,90

$^1/_2\,H_2SO_4$ (4 L.) $^1/_2\,H_2SO_4$ (4 L.) + $^1/_2\,K_2SO_4$
4,13 corr. 2,58

Das Verhältniss zwischen den hier erhaltenen Constanten ist ein dem vorigen durchaus entgegengesetztes. Während dort durch die Gegenwart des Salzes die Constante erhöht wird, zeigt sich hier eine bedeutende Erniedrigung derselben, wodurch die oben gemachte Voraussetzung, vermittelst der Methylacetat-Methode den Unterschied zwischen ein- und mehrbasischen Säuren feststellen zu können, die volle Bestätigung erhält.

Die nun folgenden Tabellen enthalten die für die Unterschwefelsäure gefundenen Werthe.

Tab. IX a. Unterschwefelsäure (2 L.)

t	x		$\log b - \log (b-x)$	Const.
240	998		3420	14,25
250	1021		3569	14,28
260	1045		3718	14,30
270	1071		3849	14,26
280	1098		4008	14,31
290	1124		4167	14,37
300	1145		4299	14,33
∞	1816 1828	1822		14,30

Tab. IXb.

t	x	$\log b - \log(b - x)$	Const.
240	992	3478	14,24
250	1024	3588	14,35
260	1047	3716	14,29
270	1073	3864	14,31
280	1099	4018	14,35
290	1124	4178	14,38
300	1143	4295	14,32
∞	1820 1822 [1821]		14,32

Const. 14,30 } Mittel 14,31
„ 14,32 }

Tab. Xa. Unterschwefelsäure (2 L.) und unterschwefelsaures Natrium.

235	1000	3519	14,97
250	1049	3794	15,18
260	1067	3897	14,99
270	1099	4091	15,15
280	1123	4243	15,15
290	1148	4406	15,19
300	1171	4562	15,21
∞	1802 1800 [1801]		15,12

Tab. Xb.

240	1007	3619	15,08
250	1040	3806	15,24
260	1062	3939	15,15
270	1088	4100	15,19
280	1109	4233	15,12
290	1140	4438	15,30
300	1159	4569	15,23
∞	1780 1781 [1781]		15,19

Const. 15,12 } Mittel 15,16
„ 15,19 }

Tab. XIa. Unterschwefelsäure (4 L.).

480	965	— 3303	6,88
490	983	3396	6,93
500	997	3470	6,94

t	x	$\log b - \log (b-x)$	Const.
510	1009	3584	6,98
520	1022	3605	6,93
530	1034	3671	6,93
540	1048	3751	6,95
∞	1811 1812 [1812]		6,98

Tab. XIb.

t	x	$\log b - \log (b-x)$	Const.
480	966	3336	6,95
490	980	3410	6,96
500	995	3489	6,98
510	1009	3564	6,99
520	1020	3625	6,97
530	1035	3710	7,00
540	1047	3778	7,00
∞	1803 1801 [1802]		6,98

Const. 6,98 } Mittel 6,96
„ 6,98 }

Tab. XIIa. Unterschwefelsäure (4 L.) und unterschwefelsaures Kalium.

t	x	$\log b - \log (b-x)$	Const.
480	974	3360	7,00
490	988	3434	7,01
500	1002	3509	7,02
510	1016	3584	7,03
520	1029	3656	7,03
530	1041	3724	7,03
540	1058	3793	7,02
∞	1806 1809 [1808]		7,02

Tab. XIIb.

t	x	$\log b - \log (b-x)$	Const.
480	977	3351	6,98
490	993	3434	7,01
500	1006	3504	7,01
510	1020	3579	7,02
520	1034	3656	7,03
530	1045	3717	7,01
540	1061	3809	7,05
∞	1820 1814 [1817]		7,02

Const. 7,02 } Mittel 7,02
„ 7,02 }

HSO_3 (2 L.)	HSO_3 (2 Lit.) + $NaSO_3$
14,31	corr. 15,42
HSO_3 (4 L.)	HSO_4 (4 Lit.) + KSO_3
6,96	corr. 7,09

Die Unterschwefelsäure zeigt, wie ersichtlich, ein der Chlorwasserstoffsäure analoges Verhalten und muss daher als eine einbasische Säure angesprochen werden. Dieses Resultat beweist, dass Kolbe mit seiner Vermuthung Recht hatte, um so mehr, als auch bisher keines der oben genannten Argumente für die Annahme, die Unterschwefelsäure sei zweibasisch, erbracht worden. Die Zusammensetzung der Unterschwefelsäure ist also durch die Formel HSO_3 oder nach Kolbe SO_2OH auszudrücken; der Schwefel fungirt in diesem Falle als fünfwerthiges Element.

Zum Schlusse spreche ich Herrn Prof. W. Ostwald für die mir bei dieser Arbeit freundlichst gewährte Unterstützung meinen Dank aus.

Riga, Polytechnikum, Februar 1885.

Zur quantitativen Bestimmung des Asparagins und des Glutamins;

von

E. Schulze.

In einem früheren Jahrgang dieser Zeitschrift[1]) hat R. Sachsse eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Asparagins beschrieben, welche auf die Eigenschaft dieses Amids, bei Einwirkung von Mineralsäuren unter Wasseraufnahme in Asparaginsäure und Ammoniak zu zerfallen, sich gründet. Bei Ausführung derselben erhitzt man den aspa-

[1]) [2] Bd. 6, 118. Die Abhandlung ist auch in den Landw. Versuchsstationen 16, 61 zum Abdruck gelangt.

raginhaltigen Extract einige Stunden lang mit verdünnter Salzsäure und berechnet aus der Menge des dabei entstandenen Chlorammoniums den Asparagingehalt der für den Versuch verwendeten Flüssigkeit.

Dass dieser Methode, welche nach Entdeckung des im chemischen Verhalten dem Asparagin so ähnlichen Glutamins als ein Verfahren zur Bestimmung dieser beiden Amide bezeichnet werden muss, Aufmerksamkeit geschenkt wurde, ist begreiflich. Seitdem man weiss, dass Asparagin und Glutamin in den Pflanzen verbreitet sind, in denselben häufig in sehr ansehnlicher Menge auftreten und in physiologischer Hinsicht eine wichtige Rolle spielen, musste man den Wunsch haben, diese Amide quantitativ bestimmen zu können.

Wenn nun auch das der besprochenen Methode zu Grunde liegende Princip ein sehr einfaches ist, so stösst man doch bei Anwendung derselben auf Pflanzenextracte und Pflanzensäfte auf manche Schwierigkeiten. Einige hier in Betracht kommende Punkte waren früher schon[1]) Gegenstand einer Discussion, an welcher neben A. Morgen auch der Verfasser dieser Abhandlung sich betheiligte. Derselbe hat sich auch später bemüht, über die Art und Weise, in welcher man jene Methode am besten anwendet, durch Versuche Aufschluss zu gewinnen; die dabei erhaltenen Ergebnisse sind im Folgenden in möglichster Kürze zusammengestellt.[2])

Zur Bestimmung des aus dem Asparagin entstandenen Ammoniaks hat Sachsse die azotometrische Methode vorgeschlagen; man soll einen Theil des asparaginhaltigen Extractes direct, einen zweiten nach dem Kochen mit Salzsäure im Azotometer mit bromirter Natronlauge zusammenbringen und die Differenz der dabei erhaltenen Stickstoffmengen dem bei Zersetzung des Asparagins entstandenen Ammoniak zurechnen. Gegen dieses Verfahren hat Morgen[3])

[1]) In den später citirten Abhandlungen.

[2]) Zum Theil sind diese Ergebnisse in zwei, in den Landw. Versuchsstationen publicirten Abhandlungen schon mitgetheilt worden (man vergl. die späteren Citate).

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 20, 87.

Einsprache erhoben, nachdem er nachgewiesen, dass die beim Erhitzen von Asparagin mit verdünnten Mineralsäuren entstandene Lösung beim Zusammenbringen mit bromirter Natronlauge mehr Stickstoff entwickelt, als dem aus Asparagin abspaltbaren Ammoniak entspricht — dass ferner auch das Asparagin bei Behandlung mit dem genannten Reagens direct ein wenig Stickstoff ausgiebt. In einer durch Morgen's Abhandlung hervorgerufenen Publication[1]) habe ich gezeigt, dass man trotz der diesen beiden Umständen entspringenden Fehler mittelst der azotometrischen Methode brauchbare Zahlen erhalten kann, weil jene beiden Fehler in entgegengesetzter Richtung liegen und sich daher annähernd compensiren können; ferner wies ich darauf hin, dass die Anwesenheit anderer stickstoffhaltiger Extractbestandtheile (welche nach Morgen's Versuchen meistens mit bromirter Natronlauge direct ein wenig Stickstoff entwickeln) dann wohl nichts schade, wenn diese Stoffe sich vor und nach dem Erhitzen mit Salzsäure gegen das genannte Reagens gleich verhalten.

Durch diese Erörterungen war nicht völlig aufgeklärt worden, warum die durch Erhitzen des Asparagins mit Säuren entstandenen Lösungen beim Zusammenbringen mit bromirter Natronlauge eine Stickstoffmenge entwickeln, welche mehr als die Hälfte des Asparaginstickstoffs beträgt. Man schien zur Erklärung dieser Thatsache annehmen zu müssen, dass in jener Zersetzungsflüssigkeit auch die Asparaginsäure durch die bromirte Natronlauge angegriffen werde.[2]) Beim Zusammenbringen von reinem asparaginsaurem Natrium mit bromirter Natronlauge erhielten wir jedoch in mehreren Versuchen nur minimale, die Fehlergrenze der Ablesungen am Messrohre kaum übersteigende Gasmengen (was mit früheren Angaben von Sachsse und Hüfner übereinstimmt). Später von uns ausgeführte Versuche haben den scheinbaren Widerspruch gelöst; in Flüssigkeiten, welche neben Asparaginsäure Ammoniak enthalten, wird diese Amidosäure durch

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 21, 1.

[2]) Welche Annahme auch von Morgen ausgesprochen worden ist.

die bromirte Natronlauge stärker angegriffen, als in reinen Lösungen. Als wir 10 Ccm. einer Salmiaklösung, welche in 100 Ccm. 0,750 Grm. NH_4Cl = 0,1962 Grm. N enthielt, mit 10 Ccm. einer Lösung von asparaginsaurem Natrium, welche in 100 Ccm. 2,0 Grm. Asparaginsäure = 0,2106 Grm. N enthielt, mischten und sodann im Azotometer mit Bromlauge zusammenbrachten, erhielten wir 18,58 Ccm. Gas[1]) bei 16° und 735 Mm. Bar. = 0,02094 Grm. N. Da nun von Salmiak nur 0,01962 Grm. N herrührten, so sind von der Asparaginsäure 0,00132 Grm. N geliefert worden; diese Quantität beträgt etwas mehr als 6 % des Stickstoffs der angewendeten Asparaginsäure. Die Asparaginsäure ist aber nicht die einzige Substanz, welche ein solches Verhalten zeigt; auch Asparagin und Leucin werden in einer ammoniakhaltigen Flüssigkeit stärker durch die bromirte Natronlauge angegriffen, als in reinen Lösungen. Tyrosin zeigte auffallender Weise das entgegengesetzte Verhalten; es lieferte, für sich allein mit der bromirten Natronlauge zusammengebracht, etwas mehr Stickstoff, als neben einem Ammoniaksalz.[2])

Den gleichen Einfluss, wie das Vorhandensein eines Ammoniaksalzes, übt auch das Vorhandensein von Harnstoff auf das Verhalten anderer Stickstoffverbindungen gegen die Bromlauge aus. Während 10 Ccm. einer 0,5proc. Harnstofflösung im Azotometer im Mittel 20,15 Ccm. Gas bei 17° und 717 Mm. Bar. gaben, lieferte die gleiche Menge Lösung nach dem Hinzufügen von 0,2 Grm. Asparaginsäure[3]) in

[1]) Einschliesslich einer nach der Dietrich'schen Tabelle berechneten Correction für die von der Bromlauge absorbirte Gasmenge.

[2]) 0,2 Grm. reines Tyrosin, gelöst in verdünnter Natronlauge, gaben im Azotometer beim Zusammenbringen mit bromirter Natronlauge 1,2 Ccm. Gas bei 17° und 720 Mm. Bar. Die gleiche Menge Tyrosin gab, neben 10 Ccm. einer 1/2 proc. Salmiaklösung mit bromirter Natronlauge zusammengebracht, in zwei Versuchen nur 0,6—0,7 Ccm. Gas bei 17° und 720 Mm. Bar. (nach Abrechnung der von 10 Ccm. Salmiaklösung gelieferten Gasmenge).

[3]) Dieselbe war gelöst in verdünnter Natronlauge. Auch bei den Versuchen mit reiner Harnstofflösung wurde ein wenig Natronlauge zugesetzt. Eine Correction für die von der Bromlauge absorbirte Gasmenge ist im obigen Falle nicht angebracht worden.

zwei, in den Resultaten übereinstimmenden Versuchen bei der gleichen Temperatur und dem gleichen Barometerstand 21,6 Ccm. Gas; es waren also 1,45 Ccm. von der Asparaginsäure geliefert worden.

Der Zerfall einer leicht zersetzlichen stickstoffhaltigen Substanz unter Einwirkung der bromirten Natronlauge beeinflusst also das Verhalten anderer, daneben sich vorfindender Stickstoffverbindungen gegen das genannte Reagens und kann bewirken, dass letztere partiell in die Zersetzung hineingerissen werden (wie viel von denselben zerfällt, wird ohne Zweifel von den speciellen Versuchsbedingungen abhängen). Dieser Umstand ist es wohl, welcher hauptsächlich die Angaben des Azotometers in so vielen Fällen unzuverlässig macht. Im Hinblicke darauf muss man zugestehen, dass es ein Missgriff gewesen ist, die azotometrische Methode zur Bestimmung des aus Amiden abgespaltenen Ammoniaks zu verwenden; und die Thatsache, dass man nach dieser Methode in manchen Fällen nahezu richtige Resultate erhalten kann, weil die Versuchsfehler sich annähernd compensiren[1], kann an dieser Schlussfolgerung nichts ändern.

[1]) Wenn das Asparagin und die Asparaginsäure in den Extracten, von denen bekanntlich ein Theil direct, ein anderer nach dem Erhitzen mit Säure mit Bromlauge zusammengebracht wird, sich gegen das letztere Reagens ebenso verhielten, wie in reinen Lösungen, so müsste die Bestimmung des aus Asparagin abgespaltenen Ammoniaks mittelst des Azotometers zu niedrige Zahlen geben, weil in reinen Lösungen das Asparagin stärker durch die Bromlauge angegriffen wird, als die nur eine minimale Gasmenge liefernde Asparaginsäure. Da aber in den mit Säure erhitzten Extracten, welche neben Asparaginsäure noch Ammoniaksalze enthalten, die eben genannte Amidosäure in Berührung mit der Bromlauge mehr Stickstoff ausgiebt, als in reinen Lösungen, — da ferner auch andere Extractbestandtheile angegriffen werden können, so kann bei Untersuchung von Pflanzenextracten die Sache sich umkehren. Dass übrigens in solchem Falle verschiedene Einflüsse sich geltend machen können, geht z. B. daraus hervor, dass es nicht gleichgültig ist, ob der direct (vor dem Erhitzen mit Säure) mit der Bromlauge zusammengebrachte Theil des Extractes schon Ammoniak enthält oder nicht; ist solches vorhanden, so wird das Asparagin stärker von der Bromlauge angegriffen, als in ammoniakfreier Lösung.

In früher von mir beschriebenen Versuchen (Zeitschr. für analyt.

Als Ersatz des azotometrischen Verfahrens kann man für den genannten Zweck entweder die Schlösing'sche Methode (Austreiben des Ammoniaks durch Kalkmilch in der Kälte) oder die Destillation der ammoniakhaltigen Flüssigkeit mit Magnesia verwenden (in beiden Fällen wird bekanntlich das Ammoniak in verdünnter Säure aufgefangen und, in der Regel wenigstens, durch Zurücktitriren der letzteren mit einem Alkali quantitativ bestimmt).

Nach dem letzteren Verfahren erhielten E. Bosshard und ich für die Stickstoffmenge, welche aus reinem Asparagin beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure in Ammoniak übergeführt wurde, statt der von der Theorie geforderten Quantität (9,33 % für krystallisirtes Asparagin) die in der folgenden Tabelle aufgeführten Zahlen [1]):

Angewandt auf 1 Grm. kryst. Asparagin.		Dauer des Erhitzens.	Erhalten.
$2^1/_2$ Ccm. conc. H_2SO_4 und ca. 50 Ccm. Wasser		2 Stdn.	9,10 % N
desgl.	desgl.	$2^1/_2$ „	9,20 „ „
desgl.	desgl	3 „	9,20 „ „
desgl.	desgl.	6 „	9,23 „ „
5—6 Ccm. conc. HCl	desgl.	2 „	9,14 „ „
$2^1/_2$ Ccm. conc. HCl	desgl.	5 „	9,14 „ „
desgl.	desgl.	8 „	9,31 „ „

Chemie **21**, 1), in welchen das aus Asparagin abgespaltene Ammoniak in Keimpflanzenextracten sowohl mittelst des Azotometers, als auch nach Schlösing's Methode bestimmt wurde, fielen die Resultate nach ersterer Methode etwas höher aus, als nach letzterer; war auch das Plus in einigen Fällen ein sehr geringes, so stieg es doch in anderen bis fast auf 5 % des aus dem Asparagin entstandenen Ammoniaks.

[1]) Diese Zahlen sind grösstentheils Mittel aus mehreren Bestimmungen. Sie sind mit den analytischen Belegen schon mitgetheilt worden in den Landw. Versuchsstationen **29**, 405 und **30**, 460 u. 461. Doch sind die dort für die in Ammoniakform erhaltene Stickstoffmenge angegebenen Zahlen um 0,06—0,07 % niedriger als die obigen, in Folge eines kleinen, bei der Berechnung stattgehabten Versehens, welches erst später von uns entdeckt wurde.

Für die Destillation der ammoniakhaltigen Flüssigkeiten mit Magnesia verwendeten wir den von E. Bosshard in der Zeitschrift für analytische Chemie[1]) abgebildeten und beschriebenen Apparat. Während der Destillation wurde ein Luftstrom durch den Apparat geleitet; die Destillation wurde fortgesetzt, bis im Kochgefäss nur noch eine geringe Flüssigkeitsmenge vorhanden war.[2]) Dass unter diesen Umständen das Ammoniak bis auf Spuren ausgetrieben wurde, liess sich leicht nachweisen; die im Kochkolben zurückgebliebene Flüssigkeit gab, nachdem sie mit etwas Natronlauge versetzt und dann filtrirt worden war, mit Nessler'schem Reagens nur eine höchst geringe Gelbfärbung — eine Färbung, wie sie durch quantitativ nicht mehr bestimmbare Ammoniakmengen hervorgebracht wird.

Fast die gleichen Resultate wurden erhalten, als die bei Zersetzung des Asparagins durch verdünnte Schwefelsäure erhaltenen Flüssigkeiten mit Natronlauge destillirt wurden; die in Ammoniakform erhaltene Stickstoffmenge betrug 9,25 bis 9,30 % des Asparagins, während die Theorie 9,33 % fordert.[3])

Als wir die beim Kochen des Asparagins mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entstandene Ammoniakmenge nach der Schlösing'schen Methode bestimmten, erhielten wir folgende Zahlen[4]):

[1]) 22, 330.

[2]) Es sei noch erwähnt, dass die für die Destillation bestimmten Flüssigkeiten vor dem Zugeben der Magnesia so weit mit Natronlauge neutralisirt wurden, dass sie nur noch schwach sauer waren.

[3]) Man vergl. Landw. Versuchsstationen 30, 462. Die an letzterer Stelle mitgetheilten Zahlen sind jedoch um 0,06 resp. 0,07 % niedriger, als die obigen (aus dem früher schon angeführten Grunde).

[4]) Die meisten der obigen Zahlen sind schon (mit den analytischen Belegen) mitgetheilt in den Landw. Versuchsstationen 29, 405 und 30, 462. Die drei untersten Zahlen der letzten Columne sind Mittel aus je zwei, resp. drei Einzelversuchen. Weggelassen ist in der obigen Zusammenstellung ein Versuch mit 9 stündigem Kochen mit verdünnter Salzsäure, in welchem etwas weniger Ammoniak erhalten wurde, als nach 2—3 stündigem Kochen (ohne Zweifel in Folge eines Versuchsfehlers).

Angewendet auf 1 Grm. kryst. Asparagin.	Dauer des Erhitzens.	Erhalten in Ammoniakform statt 9,33 % N.
5—6 Ccm. HCl und 50—60 Ccm. Wasser	2 Stdn.	9,12 % N
desgl. desgl.	8 „	9,10 „ „
desgl. desgl.	6 „	9,33 „ „
2½ Ccm. HCl und ca. 50 Ccm. Wasser	7—8 „	9,16 „ „
2½ Ccm. H_2SO_4 und ca. 50 Ccm. Wasser	5 „	9,29 „ „
2 Ccm. H_2SO_4 und ca. 50 Ccm. Wasser	—	9,22 „ „

Bei Ausführung dieser Bestimmungen wurden die bei Zersetzung des Asparagins erhaltenen Flüssigkeiten vor dem Zusetzen der Kalkmilch mit Natronlauge soweit neutralisirt. dass nur noch eine geringe Menge freier Säure vorhanden war; dann wurde etwas Kalkmilch zugefügt. Die Flüssigkeiten befanden sich in flachen Glasschalen; über einer jeden Schale war auf einem Glasstab-Dreieck ein Schälchen mit 10 Ccm. titrirter Schwefelsäure aufgestellt. Ueber die ganze Vorrichtung wurde eine kleine Glasglocke gestülpt, deren stark gefetteter Rand auf einer gut abgeschliffenen Glasplatte aufstand; in einigen Fällen wurde der Verschluss durch Quecksilber hergestellt, ohne dass jedoch ein Einfluss dieser Abänderung auf das Resultat zu bemerken war. Die unter die Glocke gebrachte verdünnte Schwefelsäure wurde, nach mehrtägiger Dauer des Versuchs, mit Barytwasser zurücktitrirt. Dass man das vorhandene Ammoniak in der angegebenen Weise bis auf Spuren austreiben kann, liess sich durch Prüfung der in den Glasschalen zurückgebliebenen Flüssigkeit mit Nessler'schem Reagens leicht nachweisen.

Von den Resultaten der im Vorigen beschriebenen Versuche verdienen noch zwei erwähnt zu werden:

1) Auch bei anhaltendem Kochen des Asparagins mit verdünnten Mineralsäuren und darauf folgender Destillation mit Magnesia oder Natronlauge u. s. w. erhielten wir in keinem Falle eine mehr als die Hälfte des Asparagin-Stickstoffs einschliessende Menge Ammoniak. Es findet demnach keine Ammoniakbildung auf Kosten der Asparaginsäure statt (was mit früheren Annahmen übereinstimmt).

2) Bei Einwirkung der Säuren auf das Asparagin ist die Reactionsgeschwindigkeit anfangs eine sehr grosse; sie verlangsamt sich aber später sehr bedeutend. Besonders deutlich trat dies hervor, als wir 1 Grm. Asparagin mit nur $2^1/_2$ Ccm. conc. Salzsäure (fast dem Vierfachen der nach der Theorie zur Umsetzung genügenden Menge) und ca. 50 Ccm. Wasser erhitzten. Nach zweistündigem Kochen waren schon ca. 93 % des Asparagins zerfallen; es bedurfte aber noch mehr als dreistündigen Kochens, um den Rest umzuwandeln. [1])

Im Hinblick auf dieses Ergebniss ist es gar nicht unwahrscheinlich, dass die geringen Differenzen, welche zwischen den berechneten und gefundenen Ammoniakmengen in unseren Versuchen sich zeigten, zum Theil darauf zurückzuführen sind, dass geringe Bruchtheile des Asparagins der Zersetzung entgangen waren.

Mit Glutamin haben wir nur eine kleine Anzahl von Versuchen ausgeführt. [2]) Die Zahlen, welche wir dabei für die in Ammoniak übergeführte Stickstoffmenge erhielten, wichen von der durch die Theorie geforderten Menge (9,58 % für wasserfreies Glutamin) etwas mehr ab, als es beim Asparagin der Fall war; so erhielten wir z. B. nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure 9,27—9,37 % N in Ammoniakform, nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sogar nur 9,10 %. Ohne Zweifel sind die Versuchsfehler durch den Umstand vergrössert worden, dass die für die Versuche verwendeten Glutaminpräparate nicht ganz frei von Beimengungen waren. Das durch Ausfällung mittelst salpetersauren Quecksilberoxyds aus den Pflanzensäften abgeschiedene Glutamin ist, wie unsere Erfahrungen uns gezeigt haben, weit schwerer in ganz reinen Zustand überzuführen, als das Asparagin.

Dass die Bestimmung des Asparagins und des Glutamins

[1]) Die in Ammoniak übergeführte Stickstoffmenge betrug nach 2stündigem Kochen 8,70 %, nach 3stündigem Kochen 8,85 %, nach 5stündigem Kochen 9,14 %, nach 8stündigem Kochen 9,31 %, berechnet auf krystallisirtes Asparagin.

[2]) Man vergl. Landw. Versuchsstat. 29, 405.

in reinen Lösungen keine besonderen Schwierigkeiten macht, ist aus dem Vorstehenden zu ersehen. Wendet man aber das Verfahren auf Pflanzensäfte und Pflanzenextracte an, so ist es stets fraglich, ob das durch Einwirkung der verdünnten Mineralsäuren gebildete Ammoniak ausschliesslich durch Zersetzung von Asparagin und Glutamin entstanden ist. Doch ist darauf hinzuweisen, dass für die meisten der Stickstoffverbindungen, welche neben den genannten Amiden in den Pflanzenextracten bis jetzt aufgefunden worden sind, Unveränderlichkeit beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren nachgewiesen ist; so z. B. für Leucin, Tyrosin, Phenylamidopropionsäure und andere, beim Eiweisszerfall entstehende Amidosäuren, desgleichen für Hypoxanthin, Xanthin und Guanin.[1]) Auch ein vor Kurzem in jungen Wicken- und Rothkleepflanzen von uns aufgefundener stickstoffreicher Körper, welcher in einer, in der Zeitschrift für physiologische Chemie publicirten Abhandlung[2]) schon erwähnt worden ist, giebt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure kein Ammoniak. Das Gleiche gilt für Betaïn und Caffeïn; es dürfte auch wohl für andere stickstoffhaltige Basen gelten. Das Allantoïn dagegen, welches nach unseren Untersuchungen in Platanen[3]) und in einigen anderen Holzgewächsen vorkommt, liefert schon beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Ammoniak[4]); es wird jedoch durch die verdünnte Säure nur langsam zersetzt, und das Vorhandensein einer geringen Menge desselben würde keinen beträchtlichen Fehler verursachen. Dass Substanzen, welche, wie das Allantoïn, bei Einwirkung verdünnter Säuren Ammoniak liefern und sich nicht durch

---

[1]) Nach den Untersuchungen Kossel's (Zeitschr. f. physiolog. Chem. 5, 152 u. 267, 6, 422) und nach eigenen, mit Hypoxanthin und Xanthin angestellten Versuchen. Xanthin wird nach E. Schmidt (Liebig's Ann. 217, 306) beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erst angegriffen, wenn die Temperatur auf 180° gestiegen ist.

[2]) Bd. 9, 4. Heft.

[3]) Dies. Journ. [2] 25, 145.

[4]) Die Ammoniakmenge, welche in einem, auf meine Veranlassung von W. Weidmann ausgeführten Versuch bei zweistündigem Kochen von 0,637 Grm. Allantoïn mit 2,5 Ccm. conc. Salzsäure und 50 Ccm. Wasser entstanden war, betrug 1,70 % des Allantoïns (= 1,40 % N).

Fällungsmitttel vom Asparagin und Glutamin trennen lassen, auch unter den uns noch unbekannten Pflanzenbestandtheilen sich vorfinden können, ist zuzugeben; es ist demnach möglich, dass die nach dem besprochenen Verfahren für den Asparagin- und Glutamingehalt der Pflanzen ermittelten Zahlen in vielen Fällen zu hoch sind. Doch haben wir bis jetzt keinen Beweis dafür, dass die diesen Zahlen anhaftenden Fehler einen hoben Betrag erreichen. Es ist ferner klar, dass man mit Hülfe des besprochenen Verfahrens ein Ziel stets zu erreichen vermag: man kann aus der bei Einwirkung der Säure entstandenen Ammoniakquantität die Asparagin- und Glutaminmenge berechnen, welche in den untersuchten Extracten in maximo vorhanden gewesen sein kann. Selbst in solcher Beschränkung würden die so gewonnenen Zahlen in Hinblick darauf, dass die genannten Amide in vielen Pflanzensäften in sehr grosser Menge auftreten, noch Werth beanspruchen können.

Dass auch das Vorhandensein von Peptonen einen Fehler verursachen kann, ist deshalb anzunehmen, weil bekanntlich aus diesen Körpern, ebenso wie aus den Eiweissstoffen, beim Erhitzen mit Mineralsäuren Ammoniak und Amidosäuren entstehen. Zur vollständigen Zersetzung der genannten Stoffe ist freilich mehrtägiges Erhitzen mit ziemlich concentrirten Säuren nöthig, wir haben aber wenigstens für ein Fibrinpeptonpräparat constatirt, dass schon beim Erhitzen mit stark verdünnter Salzsäure der Zerfall unter Ammoniakbildung beginnt. Enthielten die Pflanzen grössere Peptonmengen, so müsste man solche stets aus den für die Asparaginbestimmungen zu verwendenden Flüssigkeiten fortschaffen. Es scheint aber, dass Peptone in der Pflanzensubstanz häufig ganz fehlen und, falls sie vorhanden sind, nur in so geringer Quantität sich vorfinden, dass der durch sie bedingte Fehler im Allgemeinen wohl von keiner Bedeutung ist.[1])

[1]) Nach den Untersuchungen von C. Krauch (Landw. Versuchsstationen 23, 77 und 27, 383) fehlen peptonbildende Fermente in den Pflanzen in der Regel; auf der Naturforscherversammlung in Magdeburg im Jahre 1884 erklärte Wilfarth in der Section für landwirthschaftliches Versuchswesen, durch seine Untersuchungen zum gleichen

Als Reinigungsmittel für die zur Asparagin- und Glutaminbestimmung zu verwendenden Säfte und Extracte können verschiedene Reagentien in Frage kommen, z. B. Bleizucker und Bleiessig, Quecksilberchlorid, Gerbsäure und Phosphorwolframsäure. Durch Bleisalze kann man die Eiweissstoffe ausfällen, während etwa vorhandene Peptone grösstentheils oder vollständig in Lösung bleiben; letztere lassen sich durch Zusatz von Phosphorwolframsäure oder Gerbsäure entfernen; das erstgenannte dieser beiden Reagentien fällt auch noch manche andere stickstoffhaltige Pflanzenbestandtheile aus. Auch durch Quecksilberchlorid kann man die Eiweissstoffe ausfällen[1]); die Anwendung dieses Fällungsmittels ist aber unbequemer als diejenige der Bleisalze, weil der Ueberschuss desselben durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus den Extracten entfernt werden muss. Welche Reinigungsmethode man zu wählen hat, das wird wohl von den Umständen abhängen.

Auf die Frage, wie viel Säure man den für die Asparagin- und Glutaminbestimmungen zu verwendenden Flüssigkeiten zusetzen und wie lange man dieselben nach dem Säurezusatz erhitzen soll, ist zu antworten, dass es wohl genügen dürfte, den Extracten $7^1/_2$—10 Volumproc. conc. Salzsäure oder 2—$2^1/_2$ Volumproc. conc. Schwefelsäure zuzusetzen und zwei Stunden lang zu kochen. Bei längerem Kochen erhielten wir in einigen, mit Extracten aus Keimpflanzen und mit Rübensaft ausgeführten Versuchen zwar etwas höhere Zahlen, doch war die Differenz nur eine geringe.[2]) Die bei

---

Resultat gekommen zu sein. Ebendaselbst theilte P. Behrend mit, dass er in gekeimter Gerste keine Peptone habe auffinden können. J. Barbieri und ich (Journ. f. Landw. 1881, S. 285) fanden in getrockneten Grünfutterstoffen mit einer Ausnahme keine Peptone, in Keimpflanzen und im Kartoffelsaft nur höchst geringe Mengen davon.

[1]) Dieses Reinigungsmittel ist schon von Sachsse (a. a. O.) vorgeschlagen worden. Weder Asparagin noch Glutamin werden durch dasselbe gefällt.

[2]) Die Stickstoffmenge, welche in einem, nur durch Behandlung mit Bleiessig gereinigten Extract aus Lupinenkeimlingen in Ammoniakform vorgefunden wurde, betrug nach zweistündigem Kochen 2,53 %, nach dreistündigem Kochen 2,58 %, nach sechsstündigem Kochen

längerem Kochen erfolgende Zunahme des Ammoniaks kann darauf hindeuten, dass neben dem Asparagin und Glutamin allmählich auch andere Extractbestandtheile bei Einwirkung der Säure Ammoniak liefern; vielleicht beruht sie aber auch zum Theil auf der früher erwähnten Erscheinung, dass die letzten Reste jener Amide nur langsam umgewandelt werden. Da man im Allgemeinen mehr Gefahr läuft, nach dem besprochenen Verfahren für den Gehalt der Extracte an Asparagin und Glutamin zu hohe Zahlen zu erhalten, als zu niedrige[1]), so dürfte es sich empfehlen, nur zwei Stunden lang zu kochen — selbst wenn dabei geringe Bruchtheile der genannten Amide der Zersetzung entgehen sollten.

Ob man in den mit Säure erhitzten Extracten das Ammoniak nach der Schlösing'schen Methode oder durch Destillation mit Magnesia bestimmt, wird in der Regel gleichgültig sein. Für ammoniakarme Flüssigkeiten bietet die letztere Methode insofern einen Vortheil dar, als man für die Einzelbestimmungen grössere Flüssigkeitsmengen verwenden kann.

Die auf Asparagin und Glutamin zu berechnende Stickstoffmenge darf nicht denjenigen Stickstoff einschliessen, welcher schon vor dem Erhitzen mit Säuren in den Extracten Ammoniaksalzen angehörte; letzterer muss besonders bestimmt und in Abzug gebracht werden. Die Bestimmung desselben ist bei Anwesenheit von Asparagin und Glutamin nicht ganz leicht, wie aus den in der Zeitschrift für analytische Chemie von E. Bosshard[2]) und von mir[3]) gemachten Mittheilungen zu ersehen ist. Ungenauigkeiten bei der Ermittelung des in den Pflanzenextracten ursprünglich vorhandenen Ammoniaks fallen übrigens im Allgemeinen deshalb

2,67 % (berechnet auf die Trockensubstanz der Keimlinge); in einem zweiten Extract aus ebensolchen, noch asparaginreicheren Keimlingen betrug sie nach zweistündigem Kochen 3,26 %, nach fünfstündigem Kochen 3,31 %. In glutaminhaltigem Rübensaft wurden nach zweistündigem Kochen 0,021 %, nach vierstündigem Kochen 0,022 % N in Ammoniakform erhalten (berechnet in Procenten des frischen Saftes).

[1]) Aus dem früher besprochenen Grunde.

[2]) Band 22, 329.

[3]) Band 21, 18 und 23, 13.

nicht schwer in's Gewicht, weil die Quantität desselben meistens nur eine ausserordentlich geringe ist.[1])

Finden sich in einem Extract Asparagin und Glutamin neben einander vor, so lässt sich nicht bestimmen, wie viel von dem einen und wie viel von dem anderen vorhanden ist. Man kann aber aus der beim Erhitzen des Extractes mit Salzsäure oder Schwefelsäure entstandenen Ammoniakmenge die auf Asparagin + Glutamin fallende Stickstoffquantität ableiten, und aus letzterer lässt sich der Gesammtgehalt an Asparagin und Glutamin wenigstens annähernd berechnen; denn die Moleculargewichte dieser beiden Amide (132 und 146) sind nicht sehr verschieden von einander. Man würde also z. B. in einem Extracte, welcher neben Asparagin ein wenig Glutamin enthält, jene ganze Stickstoffmenge auf Asparagin berechnen und demnach das Glutamin gewissermaassen mit als „Asparagin" in Rechnung stellen; der dadurch bedingte Fehler kann im Hinblick darauf, dass jene beiden Amide in physiologischer Hinsicht als gleichwerthig angesehen werden müssen, als ein irrelevanter bezeichnet werden.

Zum Schluss sei bemerkt, dass man bei einer etwaigen Kritik des besprochenen Verfahrens nicht einen zu strengen Maassstab anlegen darf. Die Mittel, welche für die Analyse der Pflanzen uns zur Verfügung stehen, sind so unzureichend, dass wir nicht davor zurückschrecken dürfen, zur Bestimmung organischer Pflanzenbestandtheile in manchen Fällen Verfahren anzuwenden, welche an Genauigkeit hinter den auf dem Gebiet der reinen Chemie benutzten Methoden weit zurückstehen.

Zürich, agricultur-chem. Laborator. d. Polytechnikums.

[1]) Man kann die Bestimmung des ursprünglich vorhandenen Ammoniaks umgehen, indem man dasselbe mit Phosphorwolframsäure ausfällt und die Filtrate für die Asparagin- und Glutaminbestimmung verwendet. Um das Ammoniak auszufällen, muss man aber einen starken Ueberschuss von Phosphorwolframsäure zusetzen. Diesen Ueberschuss muss man später (durch Ausfällung mittelst Barytwassers oder dergl.) wieder aus den Versuchsflüssigkeiten entfernen; dabei erhält man starke Niederschläge und, wenn man letztere auswäscht, stark verdünnte Flüssigkeiten; die Ausführung der Asparagin- und Glutaminbestimmung wird in Folge davon weit umständlicher.

Untersuchungen über den Uebergang der arsenigen Säure aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand;

von

Clemens Winkler.

Die amorphe arsenige Säure, wie sie durch fortgesetztes Erhitzen des Arsenmehls bis nahe zum Verflüchtigungspunkt im Grossen gewonnen und unter der Bezeichnung „weisses Arsenglas" in den Handel gebracht wird, erleidet bekanntlich bei längerer Aufbewahrung eine eigenthümliche und auffallende Veränderung. Ursprünglich klar und durchsichtig wie Glas, dabei hart, spröde, unter dem Hammer splitternd und scharfkantige Stücke von ausgeprägt muscheligem Bruch liefernd, beginnt sie bald, sich milchweiss zu trüben, und verwandelt sich im Laufe der Zeit, unbeschadet der äusseren Gestaltung der Stücke, in ein weisses, undurchsichtiges Email, welches so weich und mürbe ist, dass man es mit Leichtigkeit zu Pulver zerreiben kann. Unter dem Mikroskop zeigt dieses Pulver zahlreiche Octaëderflächen: das amorphe Arsenglas ist in regulär krystallisirte arsenige Säure übergegangen und mit dieser Umwandlung haben auch specifisches Gewicht und Löslichkeit eine Veränderung erfahren.

Die neueren Lehr- und Handbücher der Chemie verzeichnen den allmählichen Uebergang der durchsichtigen, glasigen, arsenigen Säure in die opake, krystallinische als eine bestehende Thatsache, ohne eine Erklärung dafür zu geben, scheinbar unter der stillschweigenden Voraussetzung, dass es sich dabei um einen rein physikalischen Act, um eine freiwillige, moleculare Umlagerung handele, die sich, ähnlich wie der Uebergang des prismatischen in den octaëdrischen Schwefel, ohne äusseren Anlass, insbesondere ohne Vermittelung einer anderen Substanz, vollziehe. Eine derartige Annahme ist jedoch nicht statthaft, denn es sprechen nicht allein die den Umwandlungsvorgang begleitenden Erscheinungen gegen dieselbe, sondern es werden auch die in

Nachstehendem niedergelegten Wahrnehmungen zeigen, dass das Trübewerden des Arsenglases die Folge äusserer Einflüsse ist. Ja, noch mehr: das Wesen des in Rede stehenden Umwandlungsvorganges ist in früherer Zeit der Hauptsache nach bereits erkannt worden, aber die Angaben, die sich darüber in der älteren Literatur vorfinden, haben später ungenügende Berücksichtigung erfahren und sind in Folge dessen halb in Vergessenheit gerathen.

Dass die Amorphie des Arsenglases eine thatsächliche und nicht etwa nur eine scheinbare ist, wurde durch mikroskopische Untersuchungen, welche die Herren Prof. Dr. A. Stelzner und Docent Dr. P. Mann hierselbst an durchsichtigen Splittern, wie an einem unter Anwendung von Petroleum hergestellten Dünnschliff, vorzunehmen die Güte hatten, zweifellos nachgewiesen. Nicht die mindeste Andeutung von Krystallisation liess sich dabei wahrnehmen, nur war unverkennbar ein eigenthümlicher Spannungszustand vorhanden, dessen Ursache sich unschwer aus den bei der Bildung und Abkühlung des Arsenglases obwaltenden Umständen ableiten lässt. Aber diese Spannung verschwindet beim erneuten Erhitzen des Arsenglases, und gleichzeitig verbreitet sich durch dessen ganze Masse eine rasch fortschreitende Trübung, welche indessen durch weitere Temperatursteigerung bis nahe zum Erweichen des Arsenglases wieder beseitigt werden kann.

Dieses Trübewerden des Arsenglases beim Erhitzen ist bereits von Regnault[1]), und zwar angeblich schon bei 100°, beobachtet, irrthümlicherweise aber mit demjenigen identificirt worden, welches sich bei der Aufbewahrung der arsenigen Säure zu vollziehen pflegt. In Wirklichkeit liegen hier zwei ganz verschiedene Vorgänge vor. Die beim Erhitzen eintretende Trübung erfolgt im Augenblicke und geht sofort durch die ganze Masse des Arsenglases; sie ist, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, nicht mit Krystallbildung verbunden und scheint die Folge einer Veränderung in der

---

1) Regnault, Ann. Chim. Phys. 76, 144.

Anordnung der Moleküle zu sein, welche sich an die Aufhebung des dem Arsenglas eigenen Spannungszustandes knüpft.

Dagegen ist die Trübung, welche das Arsenglas beim Aufbewahren erleidet, eine allmähliche. An der Aussenfläche der Stücke, sowie in deren meist concentrisch angeordneten Haarrissen beginnend, tritt sie anfangs als gleichmässiger äusserlicher Hauch, sowie, den Kluftflächen entsprechend, in Gestalt einer parallelen Streifung auf, stetig, aber so langsam von aussen nach innen vorschreitend, dass es bei Stücken von Faustgrösse mehrerer Jahre Zeit bedarf, bevor die Umwandlung sich bis in den Kern hinein vollzogen hat. Die Umwandlung selbst aber besteht im Uebergange der amorphen arsenigen Säure in die krystallisirte, in der Entstehung eines trüben, mürben Haufwerks von mikroskopisch kleinen Octaëdern.

Dass es sich im letzteren Falle nicht um eine freiwillige moleculare Umbildung handelt, kann bei näherer Betrachtung keinem Zweifel unterliegen. Ist es doch zu augenscheinlich, dass die Trübung allenthalben da beginnt, wo die äussere Luft Zutritt findet, und wenn schon Klaproth[1]) die Ansicht ausgesprochen hat, dass die Belegung der glasigen arsenigen Säure mit einem weissen, undurchsichtigen Ueberzuge der Einwirkung der Luft zuzuschreiben sei, so findet diese Vermuthung thatsächliche Bestätigung in dem Umstande, dass Witterung, Art und Ort der Aufbewahrung, grössere oder geringere Dichtigkeit des Verschlusses von Einfluss auf die Zeitdauer der Umwandlung sind.

Man weiss aber ferner bereits seit dem Jahre 1824, dass nicht die Luft als solche verändernd auf das Arsenglas einwirkt, sondern dass ihr Gehalt an Wasserdampf es ist, welcher das Trübewerden herbeiführt. W. Krüger[2]) bewahrte damals Stücke von Arsenglas vergleichsweise unter einer durch Quecksilber und einer durch Wasser abgesperrten, Luft enthaltenden Glasglocke fünf Wochen lang auf und constatirte dabei, dass die Umwandlung nur innerhalb der

[1]) Klaproth, Beiträge VI, S. 228.
[2]) W. Krüger, Kastner's Archiv 2, 473.

feuchten Atmosphäre eintrat, doch glaubte er aus der beobachteten, 6,1 Proc. betragenden Gewichtszunahme auf die Bildung eines Hydrates schliessen zu müssen. Später hat H. Rose[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass das Arsenglas bei der Aufbewahrung unter vollkommenem Luftabschluss unverändert bleibt, wie denn auch eine Mittheilung von Pereira[2]) vorliegt, der zufolge glasige arsenige Säure, welche sich in einer geschlossenen Röhre befand, nach Ablauf von zwei Jahren keine Veränderung erlitten hatte. Christison[3]) macht endlich die Angabe, dass Arsenglas auch bei der Aufbewahrung unter Wasser innerhalb eines Zeitraums von sechs Jahren keine Veränderung erlitten habe, und H. Rose (a. a. O.) bestätigt dies sowohl für Wasser, wie für Alkohol. Wie sich unten zeigen wird, vermag ich die Richtigkeit dieser letzteren Wahrnehmung nur in sehr beschränktem Maasse zuzugeben.

Durch das dankenswerthe Entgegenkommen des zeitherigen Leiters der Arsenikfabrikation auf Muldner Hütten, des Herrn Hüttenmeisters Thiele, in den Stand gesetzt, mit stets frischem Material operiren zu können, unternahm ich es, die Bedingungen genauer festzustellen, unter welchen die Umwandlung der amorphen arsenigen Säure in die krystallinische sich vollzieht. Zunächst galt es, zu ermitteln, in welchem Grade der Feuchtigkeitsgehalt der Luft oder sonst eines Gases seine Einwirkung auf die amorphe arsenige Säure geltend macht, und es wurde deshalb frisch bereitetes, dem Ofen noch warm entnommenes Arsenglas in klaren, durchsichtigen Stücken von durchschnittlich 5 Grm. Gewicht unter verschiedenen Verhältnissen, aber im gleichen Raume, einem heizbaren, fast stets auf Mitteltemperatur erhaltenen Zimmer, vom 4. December 1882 bis zum 11. März 1884, also etwa fünfzehn Monate lang, aufbewahrt. Dabei ergab sich nun Folgendes:

---

1) H. Rose, Pogg. Ann. 52, 455.

2) Pereira, Muspratt-Kerl-Stohmann, techn. Chem. 3. Aufl. 1, 850.

3) Christison, Pogg. Ann. 36, 494.

1) Aufbewahrung in der Luftleere.

Das Arsenglas wurde in eine einseitig geschlossene Glasröhre gebracht, diese hierauf am anderen Ende ausgezogen, luftleer gepumpt und abgeschmolzen. Die durchsichtigen Stücke erlitten nicht die mindeste Trübung und haben auch bis heute — nach Ablauf von $2^1/_3$ Jahren — keine Veränderung erfahren.

2) Aufbewahrung in trocknen Gasen.

A. Das Arsenglas wurde, wie bei 1, in Glasröhren gebracht, diese nach dem Auspumpen ihres Luftinhaltes mit dem betreffenden, durch Phosphorsäureanhydrid getrockneten Gase gefüllt und schliesslich zugeschmolzen. Die Füllung bestand aus:

a. Luft,
b. Wasserstoff,
c. Kohlensäure.

In allen Fällen blieb das Arsenglas während der Versuchsdauer und bis zum heutigen Tage gänzlich unverändert.

B. In gleicher Weise und während desselben Zeitraumes wurde ein Arsenglas der Aufbewahrung in trockner Luft unterworfen, welches bereits neun Monate lang in Umwandlung begriffen gewesen und dessen glasiger Kern durch Zerschlagen der Stücke blosgelegt worden war. Es ergab sich, dass vom Augenblicke des Einschmelzens ab die Umwandlung aufhörte.

C. Der nämliche Versuch mit völlig umgewandelter arseniger Säure vorgenommen, zeigte, wie zu erwarten war, dass diese ihr porzellanartiges Aeussere beibehielt, überhaupt keinerlei Veränderung erlitt.

3) Aufbewahrung in Luft von verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt.

Als Aufbewahrungsgefässe dienten Exsiccatoren mit aufgeschliffenem und gefettetem Deckel, welche in zweckentsprechender Weise beschickt wurden. Das Arsenglas wurde in Stücken von mehreren Grammen Gewicht auf

offenem Uhrglase der Luft, die man darauf einwirken lassen wollte, dargeboten; zu jedem Versuche dienten ungefähr 30 Grm. desselben, und sein Gewicht wurde zu Anfang, inmitten und am Ende eines jeden Versuchs genau bestimmt.

A. Aufbewahrung in durch Phosphorsäureanhydrid getrockneter Luft.

Das Arsenglas zeigte keinerlei Veränderung und behielt bis auf einen leisen, zweifelhaften Hauch von Trübung seine Durchsichtigkeit bei.

Gewichtszunahme nach 7 Monaten 0,0047 Proc.
" " 15 " 0,0047 "

B. Aufbewahrung in durch concentrirte Schwefelsäure getrockneter Luft.

Das Arsenglas erlitt nach und nach eine sehr schwache, offenbar nur oberflächliche, theilweise in parallelen Streifen auftretende Trübung, blieb aber in der Hauptsache unverändert.

Gewichtszunahme nach 7 Monaten 0,0152 Proc.
" " 15 " 0,0202 "

C. Aufbewahrung in durch entwässertes Chlorcalcium getrockneter Luft.

Die eintretende Veränderung glich der unter B beschriebenen, nur trat die parallele Streifung deutlicher hervor.

Gewichtszunahme nach 7 Monaten 0,0156 Proc.
" " 15 " 0,0234 "

D. Aufbewahrung in freier Luft.

Die Aufbewahrung erfolgte nicht im Exsiccator, sondern auf offenem, nur mit einem Papierschirm bedeckten Uhrglase. Die Trübung wurde nach Ablauf von etwa einer Woche in ihren ersten Anfängen bemerkbar und nahm dann stetig zu. Bei Beendigung des Versuchs hatte sich die Umwandlung bis auf einen kleinen, glasig gebliebenen Kern vollzogen.

Gewichtszunahme nach 7 Monaten 0,1156 Proc.
" " 15 " 0,2009 "

E. Aufbewahrung in mit Wasserdampf gesättigter Luft.

Der Boden des Exsiccators war mit einer Schicht Wasser bedeckt. Nach 3—4 Tagen begann die Trübung schwach,

aber deutlich hervorzutreten, bei Beendigung des Versuchs erwies sich die Umwandlung als eine totale.

Gewichtszunahme nach 7 Monaten 0,2109 Proc.
" " 15 " 0,3815 "

Aus den vorstehenden Versuchen geht nicht allein mit Bestimmtheit hervor, dass die Umwandlung der glasigen in die porzellanartige arsenige Säure einzig und allein durch den Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre bewirkt wird, sondern es wird durch sie auch dargethan, dass schon sehr geringe Wasserdampfmengen ausreichen, um dieselbe wenigstens oberflächlich herbeizuführen. Selbst die Trocknung der Luft durch Schwefelsäure oder Chlorcalcium reicht nicht aus, die Trübung gänzlich zu verhindern, unbedingten Schutz gewährt nur der hermetische Abschluss durch Einschmelzen. Es ergiebt sich hieraus der praktische Wink, dass man das Arsenglas in Blechbüchsen einzulöthen haben würde, wenn es darauf ankommen sollte, ihm für die Zwecke des Handels die ursprüngliche Beschaffenheit zu erhalten. Uebrigens kann hinzugefügt werden, dass auch die Aufbewahrung des frisch dargestellten Arsenglases an einem warmen, trocknen Orte dem Trübewerden desselben sehr wirksam vorbeugt, weil sie die Möglichkeit einer Bethauung ausschliesst; ja es ist wahrscheinlich, dass das Arsenglas selbst in einer Atmosphäre von reinem Wasserdampf seine glasige Beschaffenheit beibehalten würde, so lange die Temperatur nicht unter den Siedepunkt des Wassers sinkt. Denn nur im tropfbarflüssigen Zustande kann das Wasser lösende Wirkung auf die arsenige Säure ausüben und damit deren Uebergang in den krystallinischen Zustand vermitteln.

Ein bemerkenswerthes Ergebniss der vorstehend aufgeführten Versuche ist ferner, dass das Arsenglas mit seinem Uebergange in den email-ähnlichen Zustand eine geringe Gewichtszunahme erfährt, welche augenscheinlich im Verhältniss zum Grade der eingetretenen Trübung steht. Drückt man diese Gewichtszunahme nicht, wie oben geschehen, in Procenten, sondern der besseren Uebersicht halber in grösseren Verhältnisszahlen aus, derart, dass man die höchste Gewichtszunahme, welche (bei Vers. 3) erreicht worden ist,

= 100 setzt, so ergiebt sich, dass das Gewicht des Arsenglases sich innerhalb eines Zeitraumes von 15 Monaten vermehrte bei der Aufbewahrung

über Phosphorsäureanhydrid	um	1,4	Gew.-Thle.
„ Schwefelsäure	„	6,0	„
„ Chlorcalcium	„	7,0	„
in freier Luft	„	60,6	„
„ mit Wasserdampf gesättigter Luft	„	100,0	„

Dass diese Gewichtszunahme, die auch von W. Krüger schon bemerkt, aber viel zu hoch bestimmt worden ist, auf einer Wasseraufnahme seitens der arsenigen Säure zurückzuführen ist, kann nicht bezweifelt werden, indessen lässt sich wohl nur eine hygroskopische Wirkung der durch den Umwandlungsprocess aufgelockerten Substanz, nicht aber eine wirkliche chemische Bindung von Wasser durch dieselbe annehmen. Immerhin bleibt es befremdlich, dass sich die Gewichtszunahme, welche das Arsenglas bei seiner Umwandlung innerhalb einer mit Wasserdampf gesättigten Luft erlitten hatte (Vers. 3, E), bei hinterheriger fünftägiger Aufbewahrung desselben über Phosphorsäureanhydrid nur um 21,6 Proc. bei fortgesetztem Erhitzen auf 110° um 41,8 Proc. verminderte, ein Rückgang auf das ursprüngliche Gewicht unter diesen Verhältnissen also nicht zu erreichen war.

Mit dem Uebergange der amorphen arsenigen Säure in die krystallinische ist nicht nur eine Veränderung des äusseren Ansehens, sondern auch eine solche des specifischen Gewichts und der Löslichkeit verbunden.

Das specifische Gewicht der arsenigen Säure ist wiederholt, aber, wie es scheint, immer unter Anwendung von Wasser bestimmt worden, was, da dieselbe etwas löslich ist, natürlich einen Fehler in sich schliesst.

Gegenüber den vorhandenen Angaben:

Amorphe arsenige Säure	Octaëdrische arsenige Säure
3,6980 Le Royer u. Dumas,	3,5290 Taylor,
3,7026 Karsten,	3,6120 Clarke,
3,7180 Clarke,	3,6990 Guibourt,
3,7385 Guibourt,	
3,7980 Taylor	

bestimmte ich dasselbe bei der Wägung unter Wasser zu:

Amorphe arsenige Säure	Octaëdrische arsenige Säure
3,7165	3,6283

Um den erwähnten Fehler auszuschliessen, wiederholte ich jedoch die Bestimmung unter Anwendung von Petroleum, welches nicht im mindesten lösend auf die arsenige Säure einwirkt, und zwar wurden die Wägungen mit grösster Sorgfalt im ungeheizten Zimmer bei 12,5° vorgenommen. Die arsenige Säure wurde dabei in kleinen, staubfreien Stücken angewendet, die vorher fünf Monate lang über Phosphorsäureanhydrid aufbewahrt worden waren, die Wägungen selbst erfolgten im Pyknometer unter Anwendung von 4 bis 5 Grm. Substanz.

Auf diese Weise wurde ein geringerer Unterschied in den specifischen Gewichten der glasigen und der emailartigen arsenigen Säure constatirt, und zwar ergaben sich diese für

glasige arsenige Säure	3,6815
emailartige arsenige Säure	3,6461

Ueber die Löslichkeit der amorphen und der krystallisirten arsenigen Säure in Wasser von gewöhnlicher Temperatur finden sich in der Literatur höchst widersprechende Angaben. Die Ursache hiervon ist darin zu suchen, dass die Löslichkeit beider Säuren thatsächlich eine verschiedene ist, dass ferner der Lösungsact bei der einen und der anderen eine verschiedene Zeitdauer beansprucht, und dass sich endlich während des Lösens die Tendenz der amorphen arsenigen Säure, in den krystallinischen Zustand überzugehen, geltend macht. Vielleicht ist auch der Umstand nicht ohne Einfluss, dass die krystallinische arsenige Säure, sofern sie in Pulvergestalt zur Anwendung gelangt, vom Wasser schwierig benetzt wird, was bei gepulvertem Arsenglas nicht der Fall ist. Dafür hat dieses wieder grosse Neigung, zusammenzubacken.

Bussy[1]), welcher sich zuletzt und sehr eingehend mit

[1]) Bussy, Compt. rend. 24, 774.

dem Studium der Löslichkeit der beiden Varietäten der arsenigen Säure beschäftigt hat, stellte dabei fest, dass bei gewöhnlicher Temperatur die glasige Säure sich nicht allein reichlicher, sondern auch weit rascher löse, als die undurchsichtig gewordene; er war es aber auch, der die wichtige Wahrnehmung machte, dass jene innerhalb der Lösung in den krystallinischen Zustand übergehe und infolge dessen theilweise zur Abscheidung gelange. Nach ihm sollen die Anomalien, welche man früher hinsichtlich der Löslichkeit der arsenigen Säure beobachtet hat, ihre Erklärung in dem gleichzeitigen Vorhandensein beider Modificationen in einer und derselben Lösung finden; ja Bussy geht so weit, den etwas sonderbaren Ausspruch zu thun, keine von beiden Arten arseniger Säure habe im strengsten Sinne des Wortes eine ihr eigenthümliche Löslichkeit.

Auch durch mich sind sehr zahlreiche Lösungsversuche mit glasiger und mit emailartiger arseniger Säure angestellt worden, aber die erlangten Ergebnisse sind so abweichende. dass sie völlig werthlos erscheinen. Diese Regellosigkeit drängte zu ganz systematischem Vorgehen, und so ist denn die nachfolgende Doppelreihe von Versuchen entstanden. durch welche in die Lösungsverhältnisse der arsenigen Säure die gewünschte Klarheit gebracht wird.

Die zu diesen Versuchen verwendete arsenige Säure besass nicht Pulverform, sondern den Gehalt kleiner, staubfreier Stücke. Mit diesen füllte man eine Reihe gewöhnlicher Probircylinder, fügte soviel Wasser zu, dass die Stückchen der arsenigen Säure nicht ganz davon bedeckt wurden. das Wasser sich mithin allenthalben in Berührung mit der zu lösenden Substanz befand, verschloss die Gläser mit dichten Pfropfen und liess sie, so vorgerichtet, verschieden lange in demselben Raume stehen. Wenn die Versuchszeit um war, wurde die gebildete Lösung durch ein trocknes Filter in ein Wägegläschen abgegossen, gewogen und ihr Gehalt an arseniger Säure durch Titriren mit Jodlösung bestimmt.

Bei allen diesen Versuchen machte man nun die Beobachtung, dass der Flüssigkeitsinhalt der mit Arsenglas be-

schickten Probircylinder nach einiger Zeit, und zwar regelmässig vom nächsten Tage ab, kleine Octaëder an die Glaswandung absetzte, während die Lösung der emailartigen arsenigen Säure keine solche Abscheidung lieferte, sondern vollkommen unverändert blieb. Es fand also ein sichtbarer Uebergang der amorphen in die krystallisirte arsenige Säure statt und dieser tritt denn auch bei der nachfolgenden, die erhaltenen Ergebnisse umfassenden Zahlenzusammenstellung deutlich zu Tage.

In verschiedenen Zeiträumen lösten je 100 Thle. Wasser von mittlerer Temperatur:

	a. Glasige arsenige Säure			b. Emailart. arsenige Säure		Verhältniss a : b
1 Stunde	1,589 Thle.	Kein Krystallabsatz	0,023 Thle.	Kein Krystallabsatz	69,08 : 1
3 Stunden	2,356 „		0,088 „		26,77 : 1
6 „	3,666 „		0,353 „		10,38 : 1
12 „	3,861 „	Krystallabsatz	0,364 „		9,23 : 1
24 „ (1 Tag)	3,306 „		0,956 „		3,45 : 1
2 Tagen	2,629 „		1,627 „		1,61 : 1
4 „	2,429 „		1,814 „		1,33 : 1
7 (1 Woche)	1,763 „		1,673 „		1,05 : 1
3 Wochen	1,718 „		1,776 „		0,96 : 1
$2^1/_4$ Jahren	1,707 „		1,712 „		0,99 : 1

Wie hieraus ersichtlich wird, nimmt bei der amorphen arsenigen Säure der Gehalt der wässrigen Lösung anfänglich sehr rasch zu, erreicht nach sechs Stunden seinen Höhepunkt und sinkt dann allmählich in Folge des Ueberganges der amorphen in die krystallisirte Säure, welche letztere theilweise zur Abscheidung gelangt. Nach Ablauf einer Woche ist die Umwandlung nahezu beendet. Dagegen schreitet die Lösung der emailartigen, also bereits krystallinischen arsenigen Säure langsam, aber gleichmässig vorwärts und nach etwa vier Tagen ist Sättigung eingetreten. Die anfängliche Verschiedenheit in der Löslichkeit der beiden arsenigen Säuren, sowie der allmählich eintretende Ausgleich, hervorgerufen durch den Uebergang der amorphen in die krystallinische Varietät, werden auch recht deutlich ersichtlich aus der vorstehend aufgeführten zweiten Zahlenreihe, welche das Quantitätsverhältniss darstellt, nach welchem amorphe und

krystallinische arsenige Säure in gleichen Zeiten von Wasser von mittlerer Temperatur aufgenommen werden und welche an Stelle einer hier nicht gut wiederzugebenden graphischen Darstellung treten möge. Im Ganzen lässt sich aus den gefundenen Maximalgehalten schliessen, dass 100 Thle. Wasser von mittlerer Temperatur ungefähr

3,7 Thle. amorphe arsenige Säure,
1,7 „ krystallinische arsenige Säure

zu lösen vermögen.

Wenn man nun erwägt, dass das Streben, in gelösten Zustand überzugehen, der amorphen arsenigen Säure in ungleich höherem Grade zukommt, als der krystallinischen, wenn man ferner in Berücksichtigung zieht, dass die Lösung des Arsenglases in kurzer Zeit Krystalle von octaëdrischer arseniger Säure abzusetzen beginnt, selbst dann, wenn keine Concentration durch Wasserverdunstung eintritt, so gelangt man von selbst zu einer ungezwungenen Erklärung des am Arsenglas zu beobachtenden Umwandlungsprocesses. Auf das der freien Luft dargebotene Arsenglas wird sich bei jeder geeigneten Temperaturveränderung Wasser in Gestalt eines Thaubeschlags absetzen, und, selbst wenn dieser unendlich dünn sein sollte, eine geringe Menge arseniger Säure in Lösung überführen. Die gebildete Lösung gelangt aber nach kurzer Zeit zur Auskrystallisation, erleidet also eine Gehaltsverminderung und in Folge davon vermag sie ihre lösende Wirkung auf eine neue darunter liegende Schicht Arsenglas auszuüben, auch diese in krystallisirte arsenige Säure umwandelnd. So wird im Laufe der Zeit Schicht um Schicht von der Einwirkung des Lösungsmittels ergriffen, bis die Umbildung sich bis in den Kern hinein vollzogen hat. Es besteht eben, der höheren Löslichkeit entsprechend, zwischen Wasser und amorpher arseniger Säure ein grösseres Annäherungsbestreben, als zwischen Wasser und krystallisirter arseniger Säure, und hieraus, wie aus der mit der Umwandlung verbundenen Dichtigkeitsverminderung, wird es erklärlich, dass die auf ein Stück Arsenglas abgesetzten Thaubeschläge allmählich bis in dessen Innerstes vorzudringen im Stande sind.

Ueberaus anschaulich wird der Uebergang des Arsenglases in krystallisirte arsenige Säure, wenn man Stücke des ersteren unter vollständiger Bedeckung mit Wasser längere Zeit bei Zimmertemperatur im zugeschmolzenen Glasrohre liegen lässt. Schon nach einigen Stunden beginnt das klare, durchsichtige Arsenglas sich schwach zu trüben, am nächsten Tage ist es mattweiss geworden und die Wandungen der Glasröhre beginnen sich mit kleinen Octaëdern zu besetzen, welche jedoch im Laufe der Zeit wieder verschwinden. Eigentlich emailartiges Ansehen erhält das Arsenglas unter solchen Verhältnissen nicht, selbst nach $2^1/_4$ jähr. Aufbewahrung war solches nicht zu bemerken; als aber nach Ablauf dieser Zeit das Rohr geöffnet wurde, zeigten sich die Stücke bis in's Innere hinein in eine reiche Krystallisation von wohl ausgebildeten, mit blossem Auge deutlich erkennbaren Octaëdern umgewandelt, welche weiss und glänzend erschienen und sich häufig zu deutlichen Drusen angeordnet hatten. Die nämlichen Erscheinungen traten ein bei der Aufbewahrung des Arsenglases unter einer kalt gesättigten Lösung von arseniger Säure, doch waren die gebildeten Octaëder weit kleiner, als die bei Anwendung von Wasser erhaltenen. Diese nicht nur an einzelnen, sondern an mehreren Röhrenfüllungen gemachte Wahrnehmung widerspricht den von Christison und H. Rose gemachten Angaben, welche übereinstimmend dahin lauten, dass Arsenglas bei der Aufbewahrung unter Wasser keine Veränderung erleide.

Gleiches soll nach H. Rose auch bei der Aufbewahrung unter Alkohol der Fall sein, was ich ebenfalls nicht zu bestätigen vermag. Als Arsenglas mit absolutem Alkohol in ein Rohr eingeschmolzen und $2^1/_4$ Jahre hindurch darunter aufbewahrt wurde, trat bis zum nächsten Tage sehr schwache, offenbar nur oberflächliche Trübung ein, und ein Uebergang in den emailartigen Zustand war auch während der ganzen Dauer des Versuchs nicht zu bemerken. In Wirklichkeit aber zeigten sich schliesslich die Stücke mit einer dichten, schimmernden Krystallkruste überzogen, so dass sie förmlich candirt erschienen. Der solchergestalt eingehüllte Kern bestand aus amorph gebliebener arseniger Säure und zeigte

unter der Flüssigkeit keine, im trocknen Zustande nur schwache Trübung. Auch die Wandung der Glasröhre war in diesem Falle mit einer dünnen Krystallschicht überzogen.

Bei der Aufbewahrung des Arsenglases unter Aether trat die oberflächliche Trübung beträchtlich langsamer ein, im Uebrigen aber war das Ergebniss dasselbe, wie bei der Aufbewahrung unter Alkohol.

Schwefelkohlenstoff endlich schien auf das Arsenglas wenig einzuwirken. Die Stücke nahmen eine blassröthliche Färbung an, behielten aber ihre Durchsichtigkeit bei; erst nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit ergab sich, dass sie eine durch ihre ganze Masse gehende Veränderung erfahren und sich in eine trübe, mürbe Substanz umgewandelt hatten. Krystallisation konnte nicht, oder doch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Im Verlaufe von $2^1/_4$ Jahren hatten je 100 Thle. der hier in Anwendung gekommenen Flüssigkeiten an arseniger Säure aufgenommen:

Wasser	1,707	Thle.
Lösung von arseniger Säure	1,709	„
Alkohol	0,446	„
Aether	0,454	„
Schwefelkohlenstoff	0,001	„

In siedendem Wasser ist sowohl die glasige wie die emailartige arsenige Säure weitaus löslicher, als in kaltem. Bussy (a. a. O.) giebt an, dass 100 Thle. Wasser bei Siedhitze von einer jeden 11 Thle. aufnähmen; mir wollte es nicht gelingen, solche Uebereinstimmung zu erreichen, immer ergab sich für die krystallisirte arsenige Säure eine geringere Löslichkeit, wie für die amorphe, vielleicht weil das Kochen nicht lange genug fortgesetzt wurde. Die Lösungsversuche wurden unter ganz gleichartigen Verhältnissen in Kochflaschen mit Rückflusskühler angestellt, und die arsenige Säure dabei in Form kleiner Stücke angewendet; die Probenahme erfolgte durch Aufsaugen eines Theils der siedenden Flüssigkeit in einer Glaskugel mit zwei langen capillaren Rohransätzen, die vorher angewärmt worden war und deren Enden nach geschehener Füllung sofort zugeschmolzen wurden.

Nach dem Erkalten wurde das Gewicht der gefüllten Kugel bestimmt, worauf man dieselbe zerbrach, die Menge der arsenigen Säure durch Titriren ermittelte und die Glasscherben zurückwog. Es ergab sich auf diese Weise, dass 100 Thle. Wasser bei der Siedetemperatur von ungefähr 101° gelöst hatten:

	glasige arsenige Säure	emailartige arsenige Säure
nach 3stündigem Kochen	11,460 Thle.	10,140 Thle.
„ 12 „ „	11,856 „	10,176 „

Bussy nimmt an, dass die undurchsichtige Säure bei längerem Kochen mit Wasser in die glasige übergehe; ich möchte meinen, dass das Gegentheil stattfinde. Denn es unterliegt keinem Zweifel, dass Wärme das Krystallinischwerden der arsenigen Säure befördert. Taucht man ein Stück Arsenglas in siedendes Wasser, so treten nach einiger Zeit grosse Octaëderflächen hervor, und indem der Lösungsprocess fortschreitet, glaubt man aus der amorphen Masse deutlich ausgebildete Octaëder förmlich herauswachsen zu sehen. Die so entstehenden Krystalle können eine namhafte Grösse erlangen, und eine Kantenlänge von mehreren Millimetern ist mehrfach beobachtet worden.

Es ist dieses Hervortreten der Krystalle so auffallend, dass man im ersten Augenblicke versucht sein könnte, zu glauben, das Arsenglas erscheine nur äusserlich amorph, sei aber in Wirklichkeit durch und durch krystallinisch; erst die mikroskopische Untersuchung und das nähere Studium der Umwandlung, welche die amorphe arsenige Säure innerhalb ihrer Lösung zu erleiden vermag, führten auf die richtige Deutung der merkwürdigen Erscheinung. Versuche, die dahin abzielten, die Löslichkeit der amorphen und der krystallinischen arsenigen Säure bei verschiedenen, zwischen 0° und 100° liegenden Temperaturen festzustellen, um womöglich den Einfluss, welchen die Wärme auf den Umwandlungsvorgang ausübt, kennen zu lernen, stiessen auf praktische Schwierigkeiten, und da die Constanz der erhaltenen Resultate sehr zu wünschen übrig lässt, so möge ein näheres Eingehen auf dieselben unterbleiben.

Freiberg, Laborat. d. Königl. Bergakademie, März 1885.

Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

V. Ueber die Sulfatopurpureokobaltsalze.

Bisher hat man nur von einbasischen Säuren Purpureosalze gekannt, und trotz verschiedener Versuche war es auch mir nicht gelungen, solche Salze von mehrbasischen Säuren zu erhalten. Allerdings beschreiben Gibbs und Genth in ihrer ersten Abhandlung über Kobaltbasen[1]) ein saures Purpureosulfat; diese Auffassung des Salzes hat aber Gibbs selbst später[2]) verlassen und betrachtet es als ein saures Roseosulfat. In meiner ersten Abhandlung über Kobaltammoniaksalze[3]) wies ich nun noch ausführlich nach, dass ein solches Salz gar nicht erhalten wird, wenn man, wie es Gibbs und Genth vorschreiben, Chloropurpureokobaltchlorid mit Vitriolöl anrührt und, nach Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung, mit Wasser verdünnt, indem man so immer nach Umständen saures oder normales Chloropurpureosulfat erhält. Aber später habe ich gefunden, dass man bei passender Behandlung des Chloropurpureochlorids mit conc. Schwefelsäure in der Wärme in der That ein Salz von der von Gibbs und Genth angegebenen Zusammensetzung:

$$(Co_2, 10\,NH_3)\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,2\,SO_4}{.\,2\,SO_4H},\ 4\,H_2O$$

erhält, und bei genauerer Untersuchung hat es sich gezeigt, dass dasselbe wirklich ein saures Sulfatopurpureokobaltsulfat darstellt.

Weil aber die Schwefelsäure zweibasisch und die dem Radical des Purpureosalzes gehörende elektronegative Atom-

[1]) Researches S. 31.
[2]) Proceed. Amer. Acad. 11, 14 (1876).
[3]) Dies. Journ. [2] 18, 210—214.

gruppe somit zweiwerthig ist, ist dieselbe nicht nur, wie in dem Chloropurpureochlorid, mit dem Kobalt, sondern zugleich mit Kobalt und fünfwerthigem Stickstoff verbunden, ganz wie in dem von Cleve[1]) dargestellten Sulfatohydroxylo-Platindiammoniumbromid:

$$Pt\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} O \\ H_3N\,.\,H_3N\,.\,O \end{array}\right\} SO_2 \\ H_3N\,.\,H_3N\,.\,Br \\ OH \end{array}\right. ,\ 2\,H_2O,$$

wie es Blomstrand[2]) so schön entwickelt hat.

Dass das in Frage stehende Kobaltsalz eine entsprechende Constitution:

$$Co_2\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} O \\ H_3N\,.\,H_3N\,.\,O \end{array}\right\} SO_2 \\ H_3N\,.\,H_3N\,.\,H_3N\,.\,O\,.\,SO_2\,.\,OH \\ H_3N\,.\,H_3N\,.\,H_3N\,.\,O\,.\,SO_2\,.\,OH \\ \left.\begin{array}{l} H_3N\,.\,H_3N\,.\,O \\ O \end{array}\right\} SO_2 \end{array}\right.$$

hat, geht aus folgender Untersuchung bestimmt hervor. deren wichtigste Punkte ich hier kurz anticipiren will.

Das Salz reagirt stark sauer; fällt man aber die wässerige Lösung mit Weingeist, so geht $^1/_4$ der Säure in Lösung, und es scheidet sich ein neutrales Salz, $(Co_2,\ 10\,NH_3)\,.\,3\,SO_4$, ab. Hieraus kann jedoch nicht mehr geschlossen werden, als dass das Salz sauer ist; es konnte hiernach sowohl obige Constitution haben, als:

$$SO_4\,.\,(Co_2,\ 10\,NH_3)\begin{array}{l}.\,SO_4 \\ .\,2\,SO_4H\end{array}$$

sein. Aber mit Wasserstoffplatinchlorid liefert es ein Doppelsalz, welches $(SO_4)_2\,.\,(Co_2,\ 10\,NH_3)\,.\,PtCl_6$ enthält. Da nun dieses Salz sowohl aus dem sauren Sulfate mit Wasserstoffplatinchlorid, wie aus dem neutralen mit Natriumplatinchlorid erhalten wird, so folgt, dass die Base zweisäurig und nicht viersäurig ist. Ferner liefert die Lösung des sauren Sulfats

---

[1]) Svensk. Vetensk. Akad. Handl. 7, No. 6 (1868).

[2]) Chemie d. Jetztzeit, S. 407.

mit Ammoniumnitrat sogleich ein krystallinisches Nitrat, $(SO_4)_2 . (Co_2, 10 NH_3) . 2 NO_3$, dessen Zusammensetzung zu derselben Schlussfolgerung führt. Da nun die Lösung dieses Nitrats nicht durch Bariumchlorid in der Kälte gefällt wird, so müssen $2 SO_4$ dem Radicale angehören. Allerdings wäre hiermit auch eine Constitution vereinbar, wie sie durch folgendes Symbol ausgedrückt wird:

$$Co_2 \begin{cases} \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} SO_2 \\ \left.\begin{matrix} H_3N . H_3N . H_3N . H_3N . H_3N . O \\ H_3N . H_3N . H_3N . H_3N . H_3N . O \end{matrix}\right\} SO_2 . \\ \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} SO_2 \end{cases}$$

Nun scheidet das Salz aber schon beim Kochen mit halbverdünnter Salzsäure fast jede Spur Kobalt als Chloropurpureochlorid ab; durch Kochen mit verdünntem Ammoniak geht es leicht in basisches Roseosalz über; so auch beim kalten Behandeln des (mit dem Sulfatonitrat analog zusammengesetzten) Sulfatobromids mit Silberoxyd und Wasser. Ja schon bei längerem Stehen der wässrigen Lösung des normalen Sulfatosulfats geht dieses Salz in Roseosulfat über. Es wird somit gar kein Grund vorhanden sein, eine von den Chloropurpureo- und Roseosalzen so abweichende Constitution anzunehmen, und zwar um so weniger, als wir in dem Umstande, dass die Schwefelsäure zweibasisch ist, eine hinreichende Erklärung jener eigenthümlichen Constitution eines Purpureosalzes und in Cleve's oben erwähnten Platinsalzen einen ganz analogen Fall haben.

Saures Sulfatopurpureokobaltsulfat, $(SO_4)_2 . (Co_2, 10 NH_3) . 2 SO_4H, 4 H_2O$.

Zur Darstellung rührt man 20 Grm. Chloropurpureokobaltchlorid mit 72 Grm. conc. Schwefelsäure in einer Porcellanschale zusammen. Die Schwefelsäure wird in Antheilen zugesetzt, um zu starkes Aufschäumen in Folge der Chlorwasserstoffentwicklung zu vermeiden. Wenn letztere aufgehört, enthält die ölige Masse alles Kobalt als Chloropur-

pureosulfat; die Schale wird jetzt etwa 4 Stunden in einem siedenden Wasserbade erhitzt, wo das Chlorosulfat sein Chlor als Chlorwasserstoff abgiebt; dann verdünnt man mit Wasser und dampft auf dem Wasserbade ein, bis nichts mehr weggeht, giesst die Flüssigkeit in ein Becherglas um, verdünnt sie mit 2 Vol. Wasser und filtrirt, wenn nöthig, so schnell wie möglich. Während eintägigem Stehen scheidet sich dann das gesuchte Salz in reichlicher Menge ab als glänzende rectanguläre Krystalltafeln von eigenthümlicher violettrother Farbe. Nach Decantation der stark gefärbten Mutterlauge werden die Krystalle auf einem mit einem kleinen Filter von feinmaschigem Platindrahtnetz versehenen Trichter trocken gesogen, dann mit Weingeist von 95° T. auf die beim sauren Roseosulfat[1]) angegebene Weise behandelt und an der Luft getrocknet. Ausbeute etwa 16 Grm. Aus der Mutterlauge kann bisweilen beim Zusatz von $^1/_3$ Vol. Weingeist etwas mehr Salz gewonnen werden. Das Filtrat von letzterem scheidet auf Zusatz von einem Volum Weingeist (Waschflüssigkeit) fast reines normales Roseokobaltsulfat aus, während noch vorhandenes Sulfatosulfat gelöst bleibt. Das mit Weingeist von 50° T. säurefrei gewaschene und an der Luft getrocknete Roseosulfat beträgt etwa 6 Grm.

Das saure Sulfatosulfat bildet blanke, rectanguläre Tafeln, bisweilen mit einer oder zwei Ecken abgeschnitten; sie zeigen einen schönen Dichroismus: ‖ violettroth, + blasschamois. Bei 100° verliert das Salz 3 Mol. Wasser, dann langsam mehr; aber bei 110° leicht alles Wasser ($4 H_2O$) und dann nichts mehr, selbst nach 12stündigem Verweilen bei dieser Temperatur. Das entwässerte Salz zeigt dieselben Reactionen wie das gewässerte (s. u.).

0,4492 Grm. (lufttr.) gaben bei vorsichtigem Glühen 0,1877 Grm. und nach Befeuchten mit Vitriolöl und erneutem Glühen 0,1870 Grm. $CoSO_4$.

0,4000 Grm. (desgl.) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,5205 Grm. $BaSO_4$.

0,4347 Grm. (desgl.; 2. Darst.) verloren bei 110° 0,0418 Grm. und gaben 0,182 Grm. $CoSO_4$.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 70.

0,5108 Grm. (desgl.; 3. Darst.) verloren bei 110° 0,0493 Grm. und gaben 0,2092 Grm. $CoSO_4$.

0,5038 Grm. (desgl.) ergaben 0,6340 Grm. $BaSO_4$.

		Rechn.	Gefunden.			Gibbs u. Genth.	
10 N	140	18,76	—	—	—	19,00	—
32 H	32	4,29	—	—	—	—	—
2 Co	118	15,82	15,86	15,93	15,79	15,82	15,86
4 SO_3	320	42,89	43,14	—	43,34	43,19	—
4 O	64	8,58	—	—	—	—	—
4 H_2O	72	9,65	—	9,60	9,65	—	—
	746	100.00					

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass es dasselbe Salz ist, welches Gibbs und Genth untersuchten, und dass es nur die Darstellungsweise ist, welche sie durch einen Zufall nicht richtig beschrieben haben.

Wird das Salz in kaltem Wasser gelöst und etwa vier Tage mit kohlensaurem Baryt unter häufigem Umrühren hingestellt, so erhält man ein schön carmoisinrothes Filtrat. welches alkalisch reagirt und nach Neutralisation mit Säure. wo sich Kohlensäure entwickelt, die Reactionen der Sulfatopurpureosalze zeigt. Nach Kochen mit Natron u. s. w. zeigte es einen Schwefelsäuregehalt von 2,2 Mol. für je ein Mol. angewandtes Salz. Der Ueberschuss rührt von einer geringen Menge normalen Sulfates her, was daraus hervorgeht, dass die Flüssigkeit, nach schwachem Uebersättigen mit Säure, mit Bariumchlorid eine geringe Menge Bariumsulfat abscheidet.

Erwärmt man das Salz einige Zeit mit halb verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade, so geht es in Chloropurpureochlorid über, das sich beim Erkalten und Stehenlassen so vollständig abscheidet, dass die oben stehende Flüssigkeit völlig farblos erscheint, und welches sich durch alle Reactionen als solches erkennen lässt.

In verdünntem Ammon löst sich das saure Sulfatosulfat etwa so leicht wie in Wasser; beim Kochen damit geht es in basisches Roseosulfat über, denn die Lösung liefert jetzt mit concentr. Bromwasserstoffsäure einen Niederschlag von schwefelsäurefreiem Roseobromid, wie leicht durch alle Reactionen zu erkennen ist.

Sonderbar genug ist das Salz in conc. Ammon fast ganz unlöslich, und die Krystalle verändern sich selbst beim Kochen damit nur oberflächlich in normales Sulfat, welches, obwohl in Wasser äusserst leicht löslich, in conc. Ammon fast unlöslich ist.

Das saure Sulfat löst sich in etwa 25 Thln. kaltem Wasser. Die Lösung zeigt gegen Reagentien Folgendes:

Verdünnte Salpetersäure, Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure sind ohne fällende Wirkung; werden aber jene Säuren im Ueberschuss zugesetzt, so scheidet wenig Weingeist Sulfatopurpureonitrat u. s. w. ab.

Festes Jodkalium fällt sofort und fast vollständig einen orangerothen Niederschlag von langen dünnen Nadeln (Sulfatojodid).

Wasserstoffplatinchlorid fällt nicht sogleich, aber nach einigem Stehen scheiden sich grosse, farrenkrautähnliche Nadeln ab; nach 24 Stunden sind dieselben fast vollständig in einer Druse angesetzt.

Wasserstoffgoldchlorid fällt nicht sogleich; bald scheiden sich jedoch zinnoberrothe Prismen ab, durch ein Doma von etwas unter 90° begrenzt, und schwach dichroïtisch: braungelb, + heller, fast orangegelb.

Natriumquecksilberchlorid fällt nicht sogleich, sondern nach einigem Stehen grosse, tief zinnoberrothe, rectanguläre, quergestreifte Tafeln, die deutlichen Dichroïsmus (violett, + rothgelb) und sich nach Kochen mit Natron u. s. w. stark schwefelsäurehaltig zeigen.

Ferrocyankalium fällt sofort bräunlich, aber nach einem Augenblick reagirt das Gemisch alkalisch, somit Reduction zu Oxydulsalz.

Natriumdithionat fällt nicht sogleich, sondern nach 24 Stunden finden sich centimeterlange Tafeln abgeschieden, häufig gerade abgeschnitten und dichroïtisch: || violett, + gelbroth. Sie enthalten reichlich Schwefelsäure, jedoch erst nach Kochen mit Natron u. s. w. nachweisbar.

Kaliumdichromat fällt nicht sogleich, sondern nach einigem Stehen tiefrothe Tafeln, nach geraden Winkeln gebrochen, oder Aggregate solcher.

Ammoniumsulfid scheidet sogleich schwarzes Schwefelkobalt ab.

Natriumpyrophosphat, Kobaltidcyankalium, Ammoniumoxalat, Jodkaliumlösung, Kieselflusssäure, gewöhnliches phosphorsaures Natron sind, auch nach 24 Stunden, ohne fällende Wirkung. Da die vier ersteren unter diesen Umständen Roseosulfat fast ganz vollständig fällen, liefern sie ein gutes Mittel, sich von der Reinheit des Sulfatosalzes zu überzeugen.

Normales Sulfatopurpureokobaltsulfat,
$(SO_4)_2 . (Co_2, 10 NH_3) . SO_4, H_2O$.

Man löst 5 Grm. des sauren Sulfats in etwa 200 Ccm. kalten Wassers und versetzt mit etwa 400 Ccm. Weingeist von 95° T. in Antheilen und unter Umrühren. Hierdurch scheidet sich das normale Sulfat fast vollständig (gef. 3,86 Grm. lufttrocknes Salz; Rechn. 3,98) ab als voluminöser, violettrother, krystallinischer Niederschlag, mit Weingeist unter Saugen von freier Säure zu befreien und an der Luft zu trocknen. Unter dem Mikroskop zeigt es flache, zugespitzte Nadeln, häufig einseitig gezahnt und häufig zu vielerlei Aggregaten verwachsen. Dichroïtisch wie das saure Sulfat, aber (wegen der Dünnheit der Blätter?) viel schwächer. Das lufttrockne Salz verliert nur etwa $^1/_2$ Proc. hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100°; die Analyse zeigt jedoch, dass es 1 Mol. Wasser enthält.

0,5198 Grm. (bei 100° getr.) gaben bei vorsichtigem Rösten 0,2709 Grm. $CoSO_4$, welche beim Befeuchten und erneutem schwachen Glühen das Gewicht nicht änderten.

0,5064 Grm. (in Wasser gelöst und wieder mit Weingeist gefällt, bei 100° getr.) lieferten auf dieselbe Weise 0,2644 Grm. und 0,2646 Grm. $CoSO_4$.

0,3931 Grm. ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,4672 Grm. $BaSO_4$.

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	118	19,86	19,84	19,90
3 SO_3	240	40,40	—	40,82

Das Salz löst sich äusserst leicht in Wasser mit tiefvioletrother Farbe und vollständig neutraler Reaction. Die etwas verdünnte Lösung giebt genau dieselben Reactionen,

wie das saure Sulfat, besonders auch die sehr charakteristischen mit H_2PtCl_6, $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_6$ und $Na_4P_2O_7$. Normales Kaliumchromat fällt weder sogleich noch beim Stehenlassen. Lässt man die fast gesättigte Lösung neben Vitriolöl verdunsten, so scheiden sich allmählich schöne glänzende, dunkelrothe Prismen ab. Dieselben bestehen aber aus gewöhnlichem Roseokobaltsulfat, wie alle Reactionen gezeigt haben. Das Salz lässt sich somit nicht umkrystallisiren.

Sulfatopurpureokobaltnitrat, $(SO_4)_2.(Co_2, 10NH_3).2NO_3$.

Zu der klaren Lösung von 5 Grm. saurem Sulfat in in 125 Ccm. kaltem Wasser werden unter Umrühren 12,5 Grm. festes reines Ammoniumnitrat gefügt, worauf sich sofort eine fast vollständige Fällung des Sulfatonitrats zeigt. Dasselbe besteht aus Krystallwarzen, die in Masse dem Nitratopurpureokobaltnitrat ähnlich sehen. Die verhältnissmässig schwach gefärbte Mutterlauge wird scharf abgegossen und die noch rückständige von den Krystallen abgesogen. Letztere werden unter Saugen mit verdünnter Salpetersäure, bis die Flüssigkeit nicht mehr von Chlorbarium gefällt wird, dann ein paar Mal mit verdünntem Weingeist (60° T.), zuletzt mit Weingeist von 95° T. säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 3,70 Grm. (Rechn. 4,05).

Das Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl, und das so getrocknete auch nur Spuren, selbst bei 24stündigem Verweilen bei 100°.

0,4130 Grm. (bei 100° getr.) ergaben bei vorsichtigem Rösten 0,2111 Grm., nach Befeuchten mit Vitriolöl und erneutem schwachen Glühen 0,2118 Grm. $CoSO_4$.

0,4824 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Baryt u. s. w. 0,3757 Grm. $BaSO_4$, 26,74 Proc. SO_3 entsprechend, und 0,1870 Grm. $BaSO_4$, 17,99 Proc. N_2O_5 entsprechend.

	Rechnung.		Gefunden.	
$10NH_3$	170	28,14	—	—
2 Co	118	19,54	19,46	—
$2SO_3$	160	26,49	26,40	26,74
N_2O_5	108	17,88	—	17,99
3 O	48	7,95	—	—
$(SO_4)_2(Co_2, 10NH_3).2NO_3$	604	100,00		

Das Salz ist etwas schwer löslich in kaltem Wasser mit neutraler Reaction. Die kalt gesättigte Lösung hat eine mehr violettrothe Farbe als das trockne Salz. Sie giebt mit ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure und mit Chlorbarium nicht sogleich einen Niederschlag, beim Stehen in der Kälte eine schwache Trübung, aber beim Kochen reichlichen Niederschlag von Bariumsulfat. Gegen Wasserstoffplatinchlorid, festes Jodkalium und gegen Kaliumdichromat verhält es sich genau wie das saure Sulfat. Mit ein paar Vol. verdünnter Salpetersäure giebt die Lösung erst nach einigem Stehen eine unvollständige, krystallinische Fällung des unveränderten Salzes, welches hier als mikroskopische, kurze, vier- bis sechsseitige Prismen, von einem Doma begrenzt, auftritt.

Sulfatopurpureokobaltbromid, $(SO_4)_2.(Co_2, 10NH_3).Br_2$.

Man löst 2 Grm. saures Sulfat in 60 Ccm. kaltem Wasser und versetzt die Lösung mit einem Gemisch von 10 Ccm. conc. Bromwasserstoffsäure (Siedep. 126°) und 40 Ccm. Wasser, darauf zuerst mit wenig, dann unter Umrühren mit mehr Weingeist, wodurch sich das Salz als loses violettrothes Krystallpulver abscheidet, mit Weingeist säurefrei zu waschen und an der Luft zu trocknen. Ausbeute 1,6 Grm. (Rechn. 1,71). Das so dargestellte Salz erscheint unter dem Mikroskop als sehr dünne, kleine Nadeln. Wird das Salz dagegen aus seiner kalt gesättigten wässrigen Lösung durch halbverdünnte Bromwasserstoffsäure, oder beim Versetzen der etwas verdünnten Lösung des normalen Sulfats zuerst mit Weingeist, so lange sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder auflöst, und dann mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure abgeschieden, so wird es in schönen, rectangulären Tafeln von derselben Farbe und demselben Glanz, wie der des sauren Sulfates, auch dichroïtisch (‖ violett, + gelbroth) erhalten.

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl oder bei 100°.

0,5109 Grm. (bei 100° getr.) gaben nach Kochen mit Natron ein Filtrat, das in zwei gleiche Hälften getheilt wurde. Die eine gab 0,1504 Grm. AgBr, die andere 0,1900 Grm. $BaSO_4$.

	Rechnung.		Gefunden.
$2\,SO_3$	160	25,00	25,54
2 Br	160	25,00	25,06

Das Salz ist leichter in kaltem Wasser löslich wie das Nitrat, und zwar mit violettrother Farbe und neutraler Reaction. Silbersalpeter fällt sogleich und reichlich Bromsilber. Dagegen giebt die Lösung keinen Niederschlag mit Chlorbarium und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure; beim Stehen erscheint eine schwache Opalisirung, bei längerem Erhitzen in dem Wasserbade aber ein reichlicher Niederschlag von Bariumsulfat. Kaliumdichromat und Natriumdithionat verhalten sich wie gegen das saure Sulfat. Wasserstoffplatinchlorid fällt nicht sogleich, aber erzeugt beim Stehen ganz ähnliche grosse Krystallaggregate wie mit den vorhergehenden Salzen; jedoch sind sie hier bromhaltig, denn die oben stehende Flüssigkeit erscheint nicht dunkler gefärbt als Wasserstoffplatinchlorid für sich.

Sulfatopurpureokobaltplatinchlorid,
$(SO_4)_2 . (Co_2, 10\,NH_3) . PtCl_6, 2\,H_2O$.

Zur Darstellung löst man 2 Grm. saures Sulfat in 50 Ccm. kaltem Wasser und versetzt die Lösung mit der berechneten Menge Wasserstoffplatinchlorid in 10procentiger Lösung. Sogleich erscheint kein Niederschlag, aber nach kurzer Zeit beginnen sich Krystalle abzuscheiden, deren Menge allmählich zunimmt. Dieselben sind prächtig orangerothe, goldglänzende, oftmals mehrere Centimeter lange, farrenkrautähnliche oder grob gezahnte Aggregate, nicht selten auch mehr oder weniger verzerrte rhombische Tafeln von etwa 68°, so weit es möglich ist, dieselbe zu messen, denn die Seiten sind immer eingebogen. Man wäscht zuerst mit kaltem Wasser, das sehr schwierig löst, dann mit halbverdünntem, zuletzt mit starkem Weingeist und trocknet das Salz an der Luft. Ausbeute 2,25 Grm. (Rechn. 2,46).

Das Salz verliert kaum Spuren neben Vitriolöl oder bei 100°, enthält aber, wie die Analyse zeigt, 2 Mol. Wasser.

0,5003 Grm. (bei 100° getr.) ergaben beim Rösten 0,273 Grm., nach Befeuchten mit Vitriolöl, Abrauchen u. schwachem Glühen 0,2732 Grm. $CoSO_4$ + Pt, woraus 0,1055 Grm. Pt erhalten wurden.

0,5787 Grm. (2. Darst., bei 100° getr.) ergaben auf die nämliche Weise 0,3159 Grm. und 0,3155 Grm. $CoSO_4$ + Pt und 0,1222 Grm. Pt.

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	118	12,77	12,75	12,73
Pt	195	21,10	21,09	21,12
2 SO_3	160	17,30	17,29	17,26
2 $CoSO_4$ + Pt	505	54,65	54,59	54,73

Das Salz ist somit mit Roseokobaltsulfatplatinchlorid[1]) vollständig isomer, unterscheidet sich aber bestimmt davon schon durch das ganz verschiedene Aussehen, sowie durch Bildungs- und Abscheidungsweise. Zudem löst sich das Sulfatopurpureosalz in conc. Salzsäure in der Kälte mit gelbrother Farbe, und die Lösung setzt bei längerem Stehen allmählich Chloropurpureokobaltchlorid ab. Dagegen scheidet das Roseosalz nach wiederholtem Schütteln mit conc. Salzsäure (solange letzteres durch Wasserstoffplatinchlorid noch gelb gefärbt wird) Roseokobaltchlorid, das nach Waschen mit Weingeist und Lufttrocknen rein ist, in Wasser leicht löslich und von den gewöhnlichen Reactionen.

Ueberhaupt bieten die Sulfatopurpureosalze zahlreiche Isomerien mit den übrigen Kobaltammoniaksalzen dar. Sieht man von dem Wassergehalt ab, so ist das normale Sulfatosulfat isomer mit Roseokobaltsulfat und mit dem eigenthümlichen Doppelsalz von Tetramin- und Luteokobaltsulfat, welches ich vor Kurzem[2]) beschrieb. Das Sulfatopurpureokobaltnitrat ist isomer mit dem Roseokobaltnitratsulfat und mit dem Nitratopurpureokobaltsulfat. In gleicher Weise ist das Sulfatopurpureobromid isomer mit dem Roseokobaltbromidsulfat und mit dem Bromopurpureokobaltsulfat. Wie leicht und einfach alle diese Isomerien sich aus Blomstrand's Auffassungsweise der Metallammoniakverbindungen erklären, ist ersichtlich.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, 1. März 1885.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 79.

[2]) Das. S. 76.

Calorimetrische Untersuchungen;

von

F. Stohmann.

Vor einiger Zeit habe ich Modificationen der Methode von Lewis Thomson beschrieben[1]), durch welche dieses Verfahren für exacte Bestimmungen des Wärmewerthes brauchbar gemacht worden ist. Seit jener Publication sind sechs Jahre verflossen, während welcher täglich in meinem Laboratorium Bestimmungen des Wärmewerthes der verschiedensten organischen Substanzen ausgeführt worden sind. Dabei hat sich die Methode, nachdem noch mancherlei kleine, jedoch das Princip derselben nicht alterirende, Verbesserungen angebracht sind, vollständig bewährt. Man erhält immer zuverlässige Resultate, sobald man für ein geeignetes Mischungsverhältniss der Materialien sorgt, durch passende Zusätze von unverbrennlicher Substanz, Bimsteinpulver, die Verbrennungsgeschwindigkeit mässigt, oder sie durch Beigabe von leicht verbrennlichen Körpern von bekanntem Werthe steigert. Wenige, ausserhalb des Calorimeters ausgeführte, Vorversuche belehren über die Menge der zu gebenden Zusätze. Sind letztere richtig gewählt, so verläuft jede Verbrennung gleichmässig und ohne plötzliche stossweise Gasentwicklung.

Der Apparat hat mannigfache Abänderungen erfahren. Zunächst sind alle inneren Theile, soweit sie erhitzt werden, aus Platin gefertigt. Ausser der Patrone[2]), welche ich gleich

---

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 115.

[2]) Der Platinpatrone sind von Rubner (Münchener Akademie-Berichte 1884. Mathem.-physik. Klasse 2, 366) verschiedene Mängel vorgeworfen worden, die in Wirklichkeit nicht bestehen oder doch mit grösster Leichtigkeit zu umgehen sind. Um diese angeblichen Mängel zu beseitigen, führt Rubner die Verbrennung in dünnwandigen Glascylindern aus, welche durch die Hitze abschmelzen sollen. Bei Glascylindern, welche Hr. Dr. Rubner mir freundlichst zur Disposition stellte, trat ein gleichmässiges Abschmelzen aber nur unter bestimmten Bedingungen, bei sehr hoher Wärmeentwicklung ein. Bei der Ver-

anfangs aus Platin anfertigen liess, ist jetzt auch die Taucherglocke aus Platin construirt, da verschiedene Beobachtungen uns über die Nichtverwendbarkeit des Kupfers belehrt haben. Obgleich äusserlich durch das Calorimeterwasser abgekühlt wird eine kupferne Taucherglocke doch bei der Verbrennung von flammenden Stoffen angegriffen und liefert falsche Werthe. Das grosse Wassergefäss und das Rührwerk bestehen bei meinem neuesten Calorimeter (No. 4) ebenfalls aus Platin. Doch ist hier die Verwendung dieses theuren Metalls nicht unbedingt nothwendig, sie ist nur erwünscht bei der Verbrennung von sehr stickstoffreichen Substanzen, bei der die Bildung von Salpetersäure nicht ganz auszuschliessen ist.

Als einhüllendes Material, zur Abhaltung der äusseren Wärme, wurde ursprünglich eine Umwickelung mit mehrfachen Lagen von Flanell verwandt, dieses wurde zuerst durch einen starken, mit Kieselguhr gefüllten Mantel ersetzt, der aber auch wieder beseitigt ist, nachdem eine Isolirung durch eine, von einem Wassermantel von 34 Lit. Inhalt begrenzte, doppelte Luftschicht, nach Berthelot's Vorgang[1], als zweckdienlichstes Mittel erkannt ist.

Zur Entzündung haben wir uns lange eines mit chlorsaurem Kali getränkten, baumwollenen Fadens, trotz mancherlei damit verbundener Unbequemlichkeiten, bedient. Ungleich vereinfacht ist die Zündung und die ganze Arbeit am Apparat jetzt durch Benutzung des galvanischen Glühdrahtes. Zwei, durch eine enge Glasröhre von einander isolirte, Drähte sind, in einem Gummistöpsel verschiebbar, durch die erweiterte Röhre der Taucherglocke geführt und unten durch eine

---

brennung der meisten Körper ist die Wärmeentwicklung hierzu nicht gross genug, wenn man nicht übergrosse Mengen von Substanz verwendet, womit aber andere Uebelstände verknüpft sind. Meistens zerspringen die Cylinder schliesslich beim Zulassen des kalten Wassers zu Stückchen, es kommt aber auch vor, dass das Glas, obgleich von feinen Rissen durchsetzt, intact bleibt. In letzterem Falle erfolgt die Lösung des Chlorkaliums unvollständig und man erhält dadurch zu hohe Wärmewerthe. Ich kann daher in dieser Neuerung keine Verbesserung erblicken.

[1]) Mécanique chimique, Bd. I, S. 167.

Schlinge von feinem Platindraht verbunden. Die Leitungsdrähte werden in eine solche Lage gebracht, dass die Schlinge gerade die Oberfläche der in der Patrone enthaltenen Mischung berührt. Ein momentaner Schluss des Stromes bewirkt sicher die Zündung, sobald man zur Erzeugung des Stromes zwei verbundene Chromsäure-Elemente verwendet. Die richtige Stärke des Stromes ist von grosser Bedeutung, ein zu schwacher Strom, wie er von einem Element geliefert wird, zündet nur, so lange die Chromsäurefüllung ganz frisch ist. Die hierdurch bewirkte Unsicherheit ist durch die Verwendung von zwei Elementen gänzlich beseitigt.

Eine eingehendere Beschreibung des Apparates mit Abbildung, so wie alle Details der Ausführung der Verbrennungen, habe ich an anderer Stelle[1]) veröffentlicht, worauf verwiesen sein mag.

1) Wärmewerth der Thierfette.

Nach den Untersuchungen von E. Schulze und Reinecke[2]) haben die Fette der verschiedenen Thiere, mit Ausnahme der Butter, fast genau gleiche Elementarzusammensetzung. Es war daher zu erwarten, dass auch im Wärmewerthe keine nennenswerthen Verschiedenheiten vorkommen würden. Die Beobachtungen haben dies vollauf bestätigt. Die zur Untersuchung dienenden Fettsorten wurden immer von ganz frisch geschlachteten Thieren entnommen. Das Hundefett wurde mir gütigst von Hrn. Dr. Rubner überlassen, es ist identisch mit einer von ihm in München untersuchten Probe. Das Menschenfett entstammt einem frischen Cadaver der hiesigen Anatomie. Die in jedem Versuche verbrannte Menge von Fett betrug durchschnittlich 0,5 Grm. Die einzelnen Versuche ergaben folgende, auf 1 Grm. Substanz bezogene Resultate[3]):

---

1) Landwirthschaftl. Jahrbücher 1884, Bd. 13, S. 513.

2) Ann. Chem. Pharm. 142, 191.

3) Die meisten der hier und in Folgendem zu gebenden Werthe finden sich in der oben citirten Abhandlung, woselbst auch alle weiteren Nachweise mitgetheilt sind. Die nachstehenden Zahlen weichen um kleine Grössen von jenen ab. Diese Correctur ist auf eine neue

Schwein	a)	9371	cal.
	b)	9389	„
Hammel		9406	„
Ochs	a)	9382	„
	b)	9354	„
	c)	9336	„
Pferd, Kammfett		9381	„
„ Nierenfett	a)	9439	„
	b)	9335	„
Mensch, Pannic. adip.	a)	9343	„
	b)	9401	„
	c)	9394	„
„ Nierenfett	a)	9445	„
	b)	9409	„
Hund	a)	9325	„
	b)	9319	„
	c)	9350	„
	d)	9325	„
Gans	a)	9325	„
	b)	9378	„
	c)	9332	„
Ente	a)	9330	„
	b)	9318	„
Mittel von 23 Beobachtungen		9365	cal.

Verschiedenheiten unter den einzelnen Fettarten sind daher nicht zu constatiren. Die Abweichungen, welche sich hier und da zeigen, liegen durchaus innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler und finden sich bei der einen Fettart in gleichem Maasse wie bei der anderen.

Wie nach der chemischen Zusammensetzung zu erwarten war, so ist der Wärmewerth des Butterfettes erheblich niedriger, als der der Gewebefette. Zur Untersuchung diente gute frische Butter, welche im geschmolzenen Zustande durch Waschen mit warmem Wasser von allen löslichen Bestandtheilen und durch Filtration von beigemengtem Caseïn be-

nachträglich ausgeführte Bestimmung des Wärmewerthes des Rohrzuckers, welcher in kleinen Mengen zur sichereren Zündung der Mischung fast überall angewandt ist, zurückzuführen. Die Grösse dieser Correctur ist bedingt durch die Menge des zugefügten Zuckers, sie ist meist verschwindend klein, nur in einzelnen Fällen erreicht sie den Maximalbetrag von 50 cal.

freit war. Sie ergab nach dem Trocknen bei 110° in drei Bestimmungen:

a)	9247	cal.
b)	9167	„
c)	9162	„
Mittel	9192	cal.

2) Wärmewerth der Pflanzenfette.

Die Pflanzenfette unterscheiden sich in ihrer chemischen Constitution wesentlich von den Thierfetten. Während die letzteren (mit Ausnahme der hier nicht in Betracht kommenden Fischöle) fast ausschliesslich Gemenge von Stearin, Palmitin und Oleïn sind, finden sich in den Pflanzenfetten Glyceride der verschiedensten Fettsäuren in wechselndem Gemisch, derartig, dass die einzelnen Pflanzenarten Fette von abweichender chemischer Zusammensetzung produciren. Von den gewöhnlicher vorkommenden Arten enthält das Leinöl, neben anderen Fetten, das Glycerid der Leinölsäure, das Olivenöl das Glycerid der Oelsäure, das Rüböl das Glycerid der Erucasäure. Die Zusammensetzung dieser drei Säuren ist:

Leinölsäure	$C_{16}H_{28}O_2$
Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$

Bei den höheren Gliedern der Säuren der Fettsäurereihe entspricht einer Differenz von CH_2 in der Zusammensetzung eine Differenz von 156 000 cal. des Wärmewerthes pro Molekül. Sehr ähnliche Differenzen werden auch unter den Säuren der Oelsäurereihe obwalten. Es ist daher a priori wahrscheinlich, dass die an Leinölsäure reichen Fette einen geringeren Wärmewerth haben werden, als die an Erucasäure reichen Rüböle. Die Untersuchung hat diese Voraussetzung bestätigt.

Das Material wurde hiesigen Geschäften entnommen. Vor der Untersuchung wurden die trocknenden Oele im Wasserstoffstrome bei 100°, die übrigen im Luftbade zwischen 110° und 120° getrocknet.

Leinöl.

Erste Sorte	a)	9400	cal.
	b)	9305	„
Zweite Sorte	a)	9301	„
	b)	9298	„
	c)	9312	„
Mittel		9323	cal.

Olivenöl.

Erste Sorte	a)	9382	cal.
	b)	9263	„
Zweite Sorte	a)	9305	„
	b)	9341	„
Mittel		9328	cal.

Eine dritte Sorte von Baumöl gab weit höhere Werthe, als bei den beiden vorhergehenden gefunden wurden. Ob dies auf natürliche Verschiedenheiten der Oele, durch ungleichen Reifezustand der Früchte, durch Zubereitungsweise bedingt, oder vielleicht auf eine Verfälschung mit einem anderen Oele zurückzuführen ist, ist nicht nachweisbar.

Dieses Oel ergab:

	a)	9490	cal.
	b)	9452	„
Mittel		9471	cal.

Mohnöl.

Erste Sorte	a)	9490	cal.
	b)	9431	„
Zweite Sorte	a)	9413	„
	b)	9436	„
Mittel		9442	cal.

Rüböl.

Unter dem Namen Rüböl kommen die aus den verschiedenen Arten von Raps, Rübsen u. a. gewonnenen Oele in den Handel. Bei diesem verschiedenen Ursprunge sind daher Abweichungen in der Zusammensetzung und im Wärmewerthe wahrscheinlich. Dem entsprechend ergaben zwei verschiedene Oele:

Erste Sorte	a)	9459	cal.
	b)	9519	„
Mittel		9489	cal.

Zweite Sorte	a)	9620 cal.
	b)	9617 „
Mittel		9619 cal.

Abweichend von den durch Pressen gewonnenen Oelen verhalten sich die durch, bis zur völligen Erschöpfung getriebene, Aetherextraction erhaltenen Oele; letztere haben durchgehends einen etwas geringeren Wärmewerth. Es ist dies offenbar durch eine Aufnahme von fremden, in Aether löslichen Stoffen zurückzuführen. Die aus zwei resp. drei Einzelbestimmungen gewonnenen Mittelwerthe für solche Extracte sind:

Aether-Extract von	Leinsamen	9130 cal.
	Hanfsamen	9214 „
	Mohnsamen	9335 „
	Senfsamen	9407 „
	Rapssamen	9457 „
	Rübsensamen	9467 „

Ebenso weichen die aus Blattpflanzen durch Aether extrahirten Theile ziemlich weit von dem Wärmewerth der eigentlichen Fette ab:

Aether-Extract aus	Wiesenheu	8798 cal.
	Kleeheu	9005 „

Für einige Pflanzenwachse wurden folgende Werthe gefunden:

Japanesisches Wachs von Rhus succedanea	8999 cal.
Myrica-Wachs von Myrica cerifera	8974 „
Carnauba-Wachs von Copernicia cerifera	10091 „

Das japanesische Wachs besteht seiner Hauptmasse nach aus Dipalmitin, sein Wärmewerth entspricht fast genau den für diese Verbindung zu berechnenden Zahlen. Das Myrica-Wachs ist noch nicht genauer untersucht. Dagegen enthält das Carnauba-Wachs Cerotinsäure-Copernicyläther, dessen Wärmewerth bedeutend höher als der der Fette sein muss, und hiermit steht auch die für diese Wachsart gefundene Zahl in vollem Einklang.

3) Wärmewerthe der Eiweissstoffe.

Die für die Physiologie so wichtigen Wärmewerthe der Eiweissstoffe sind vor einigen Jahren von Danilewsky[1])

[1]) Med. Centralbl. 1881, S. 465, 486.

nach meiner Methode bestimmt. Die ohne mein Zuthun und ohne mein Wissen publicirten Resultate sind unter einander so weit abweichend, dass sie wenig Vertrauen erwecken können und für eine wissenschaftliche Verwerthung ungeeignet sind. Sie wurden ausgeführt zu einer Zeit, wo die Methode noch wenig ausgebildet war und zahlreiche Vorsichtsmaassregeln, deren Bedeutung von uns erst später erkannt wurde, noch nicht zur Anwendung gebracht werden konnten. Es gab uns dies Veranlassung, die wichtigsten Eiweissstoffe von Neuem zu untersuchen.

Es dienten dazu Präparate, welche theils für diesen Zweck mit aller Sorgfalt hergestellt, theils käuflich bezogen wurden. In allen Fällen wurden die zu verbrennenden Substanzen vorher im Soxhlet'schen Apparate tagelang mit Aether extrahirt, um jede Spur des so hartnäckig anhängenden Fettes zu entfernen. Soweit wie thunlich wurden mehrere Proben verschiedener Darstellung event. verschiedener Herkunft untersucht. Alle Bestimmungen sind auf aschefreien Zustand berechnet. Die Analysen der einzelnen Eiweissstoffe s. u.

Blutfibrin.

Erste Probe	a)	5497	cal.
	b)	5505	„
Mittel		5501	cal.
Zweite Probe	a)	5533	cal.
	b)	5546	„
Mittel		5540	cal.
Dritte Probe	a)	5484	cal.
	b)	5511	„
	c)	5477	„
Mittel		5491	cal.

Eieralbumin.

Erste Probe	a)	5582	cal.
	b)	5592	„
	c)	5621	„
Mittel		5598	cal.
Zweite Probe	a)	5563	cal.
	b)	5573	„
	c)	5545	„
Mittel		5560	cal.

Milchcaseïn.

Erste Probe	a)	5661	cal.
	b)	5695	„
	c)	5723	„
Mittel		5693	cal.
Zweite Probe	a)	5706	cal.
	b)	5707	„
	c)	5689	„
Mittel		5701	cal.
Dritte Probe	a)	5761	cal.
	b)	5773	„
	c)	5741	„
Mittel		5758	cal.

Krystallisirtes Eiweiss von Grübler.[1])

	a)	5605	cal.
	b)	5595	„
	c)	5594	„
Mittel		5598	cal.

Paraglobulin aus Pferdeblutserum.

	a)	5637	cal.
	b)	5637	„
Mittel		5637	cal.

Conglutin.

	a)	5385	cal.
	b)	5338	„
Mittel		5362	cal.

Uebersicht der Eiweissstoffe.

			Mittel.
Fibrin.	Erste Probe	5501	5511 cal.
	Zweite Probe	5540	
	Dritte Probe	5491	
Eieralbumin.	Erste Probe	5598	5579 „
	Zweite Probe	5560	
Caseïn	Erste Probe	5693	5717 „
	Zweite Probe	5701	
	Dritte Probe	5758	

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 97.

Krystallisirtes Eiweiss	5598 cal.
Paraglobulin	5637 „
Conglutin	5362 „
Mittel aller Eiweissstoffe	5567 cal.

Nach den Ergebnissen dieser Zahlen liegt nicht die geringste Veranlassung vor, den pflanzlichen Eiweissstoffen einen höheren Wärmewerth als den thierischen zuzuschreiben, wie dies von Danilewsky geschehen ist.

Die Elementarzusammensetzung der Eiweissstoffe ergiebt sich aus folgenden, auf aschefreien Zustand berechneten Zahlen[1]:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff u. Schwefel
Blutfibrin, erste Probe	53,28	7,50	16,40	22,82
„ zweite Probe	52,55	6,70	16,83	23,92
Eieralbumin, erste Probe	53,46	7,41	15,75	23,38
Milchcaseïn, erste Probe	54,05	7,53	15,17	23,25
Krystallisirtes Eiweiss	51,33	6,82	19,26	22,59
Paraglobulin	54,04	7,74	15,65	22,57
Conglutin	52,66	7,60	17,46	22,28

Die chemische Zusammensetzung lässt einen gewissen Zusammenhang mit dem Wärmewerth nicht verkennen und zwar derart, dass letzterer proportional dem Kohlenstoffgehalt steigt und fällt. Eine Ausnahme hiervon machen das krystallisirte Eiweiss, dessen Wärmewerth etwas höher ist, als nach dem niederen Kohlenstoffgehalt zu erwarten, und das Conglutin, dessen Wärmewerth in Bezug auf seinen Gehalt an Kohlenstoff verhältnissmässig zu gering ist.

Anhang zu den Eiweissstoffen.

Fleisch.

Zur Untersuchung diente Lendenfleisch (Filet) vom gemästeten Rinde. Es wurde von den mit blossem Auge sichtbaren Fettpartieen befreit, in dünne Scheiben geschnitten

[1]) Die analytischen Belege finden sich Landw. Jahrbücher 1884, S. 568 ff.

und getrocknet. Im wasserfreien Zustande enthielt es 17,97 Proc. Fett. Die Bestimmung des Wärmewerthes führte zu folgenden Zahlen:

	a)	6030 cal.
	b)	6070 „
	c)	6008 „
Im Mittel		6036 cal. für wasserfreies Fleisch.

Da das Fleisch in der Gewichtseinheit aus

0,1797 Fett und
0,8203 fettfreiem Fleisch

besteht, so lässt sich aus dem bekannten Wärmewerth des Fettes der des fettfreien Fleisches berechnen. Derselbe ergiebt sich zu 5307 cal.

Zur weiteren Controle wurde dasselbe Fleisch mit Aether vollständig erschöpft und dann verbrannt, es ergab sich so für völlig fettfreies Fleisch:

	a)	5340 cal.
	b)	5308 „
Mittel		5324 cal.

Roggenbrot.

Gewöhnliches Hausbrot der Wurzener Dampfbäckerei. Das frische Brot wog 1491 Grm. und enthielt 61,68 Proc. Trockensubstanz. Das ganze Brot wurde in Scheiben zerschnitten, getrocknet und gepulvert. Im wasserfreien Zustande ergab sich der Wärmewerth zu

	a)	4413 cal.
	b)	4425 „
	c)	4424 „
Mittel für wasserfreies Brot		4421 cal.
„ „ frisches Brot		2727 „

Weizenbrot.

Quadratisches Laib von 305,6 Grm. Gewicht, nach englischer Manier gebacken. Es enthielt im frischen Zustande 65,25 Proc. Trockensubstanz.

	a)	4285 cal.
	b)	4302 „
	c)	4318 „
Mittel für wasserfreies Brot		4302 cal.
„ „ frisches Brot		2807 „

4) Wärmewerthe der im Thier- und Pflanzenkörper entstehenden Derivate des Eiweisses.

Harnstoff, CH_4N_2O.

Eine sehr annähernd vollständige Verbrennung des Harnstoffs zu Kohlensäure, Stickstoff und Wasser lässt sich erzielen, wenn dem Harnstoff die Hälfte seines Gewichts an Stearinsäure beigemischt wird. Ganz ist jedoch die Bildung von Stickstoffoxydationsprodukten trotzdem nicht zu vermeiden. Doch lassen diese sich leicht in unserem Controlapparat[1]) sammeln und deren Werth in Rechnung stellen. Die Grösse der hierdurch herbeigeführten Wärmetönungen ergab für die erste der beiden folgenden Versuchsreihen eine Correction von — 35 cal., für die zweite eine solche von — 22 cal.

Erste Versuchsreihe.

a)	2505	cal.
b)	2509	„
c)	2473	„
Mittel	2496	cal.
Corrigirt	2461	„

Zweite Versuchsreihe.

a)	2492	cal.
b)	2470	„
c)	2507	„
d)	2499	„
Mittel	2492	cal.
Corrigirt	2470	„

Also Mittel beider Versuchsreihen 2465 cal. pro Gramm oder 147 900 cal. pro Gramm-Molekül Harnstoff.

Hippursäure, $C_9H_9NO_3$.

a)	5643	cal.	
b)	5641	„	
Mittel	5642	cal.	pro Gramm
oder	1 009 918	„	pro Gramm-Molekül.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 244.

Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$.

a) 2626 cal.
b) 2615 „
c) 2620 „
d) 2622 „

Mittel 2621 cal. pro Gramm
oder 440 348 „ pro Gramm-Molekül.

Glycocoll, $C_2H_5NO_2$.

a) 3039 cal.
b) 3064 „
c) 3046 „
d) 3064 „

Mittel 3053 cal. pro Gramm
oder 228 975 „ pro Gramm-Molekül.

Asparagin, $C_4H_8N_2O_3$.

a) 3436 cal.
b) 3424 „
c) 3430 „
d) 3424 „

Mittel 3428 cal. pro Gramm
oder 452 496 „ pro Gramm-Molekül.

5) Wärmewerthe der Kohlehydrate.[1])

Dextrose-Gruppe, $C_6H_{12}O_6$.

Dextrose.

Schön ausgebildete, chemisch reine Krystalle, von Soxhlet dargestellt:

---

[1]) Viele der folgenden Verbindungen sind bereits früher von v. Rechenberg untersucht (dies. Journ. [2] 22, 1). Dessen Zahlen haben sich als fehlerhaft erwiesen, insofern v. Rechenberg für die aus den Nebenprocessen entstehende Wärmetönung eine zu niedrige Zahl angenommen hat. Die dafür einzusetzende Correctionszahl ist später neu bestimmt und für das ältere Calorimeter mit Fadenzündung zu 634 cal., für das neuere, ganz aus Platin bestehende, Calorimeter mit galvanischer Zündung zu 595 Cal. ermittelt worden. Die Zahlen 634 und 595 cal. entsprechen genau der veränderten Zündungsweise. Beim älteren Calorimeter diente ein Zündfaden von 10 Mgrm. Gewicht, mit einem Wärmewerthe von 41 cal. Beim Wegfall des Zündfadens

	a) 3650	cal.
	b) 3696	„
	c) 3725	„
	d) 3711	„
	e) 3687	„
	f) 3685	„
Mittel	3692	cal. für wasserfreie Dextrose pro Gramm
oder	664 560	„ pro Gramm-Molekül.

Lactose.

Aus Milchzucker durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Blendend weisse, harte, krystallisirte Krusten.

	a) 3661	cal.
	b) 3657	„
Mittel	3659	cal. pro Gramm
oder	658 620	„ pro Gramm-Molekül.

Arabinose.

Nach Scheibler's Verfahren aus arabischem Gummi dargestellt. Mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Blendend weisse, aus kleinen Nadeln gebildete, warzenförmige, wasserfreie Krystallmassen. Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure. Polarisationsvermögen $\alpha_D = 103$.

	a) 3706	cal.
	b) 3684	„
Mittel	3695	cal. pro Gramm
oder	665 100	„ pro Gramm-Molekül.

Rohrzucker-Gruppe, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Rohrzucker.

Der zu den Untersuchungen dienende Zucker war feinste Raffinade. Die kalte, concentrirte, wässrige Lösung desselben wurde mit Essigsäure angesäuert, mit starkem Alkohol ge-

---

würde der Wärmewerth der Nebenprocesse 634 — 41 = 593 cal. betragen, während 595 cal. gefunden wurden. Der Wärmewerth des für einen Moment erglühenden feinen Platindrahts ist so gering, dass er in unserem Apparat sich der Wahrnehmung entzieht.

fällt, das Krystallmehl mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und nach dem Trocknen aus Wasser umkrystallisirt.

Zur Erlangung möglichst zuverlässiger Zahlen wurden die Verbrennungen in mehreren Versuchsreihen, unter Verwendung verschiedener Calorimeter und Thermometer, mit verschiedenen Mengen von Substanz ausgeführt. Die übereinstimmenden Resultate derselben gewähren daher die Zuversicht für die Gleichwerthigkeit der einzelnen Apparate, für die Richtigkeit der verschiedenen Correctionszahlen und der weit von einander abweichenden Wasserwerthe der einzelnen Instrumente.

Erste Versuchsreihe. Calorimeter III, Thermomet. 2, Wasserwerth 64 cal., Correctionszahl 634 cal., Fadenzündung. Substanzmenge 1,250 Grm.

Wärmewerth pro Gramm	a)	3871	cal.
	b)	3878	„
	c)	3870	„

Zweite Versuchsreihe. Calorimeter IV, Thermometer 8b, Wasserwerth 29,4 cal., Correctionszahl 595 cal., galvanische Zündung. Substanzmenge 1,250 Grm.

Wärmewerth pro Gramm	a)	3861	cal.
	b)	3850	„
	c)	3862	„
	d)	3870	„
	e)	3859	„
	f)	3867	„
	g)	3883	„
	h)	3852	„

Dritte Versuchsreihe. Calorimeter IV und Thermometer 8b, Substanzmenge 1,350 Grm.

Wärmewerth pro Gramm	a)	3856	cal.
	b)	3862	„
	c)	3857	„
	d)	3882	„
	e)	3885	„
	f)	3871	„
	g)	3873	„
	h)	3851	„
	i)	3855	„

Vierte Versuchsreihe. Calorimeter IV und Thermometer 8b, Substanzmenge 1,450 Grm.

Wärmewerth pro Gramm	3864	cal.	
Mittel von 21 Beobachtungen	3866	„	pro Gramm
oder	1 322 172	„	pro Gramm-Molekül.

Milchzucker, wasserfrei.

Käuflicher Milchzucker wurde aus Wasser umkrystallisirt. Die siedend heisse Lösung wurde mit ihrem fünffachen Volum absoluten Alkohols versetzt, wodurch ein weisses krystallinisches Pulver gefällt wird, welches bei vier verschiedenen Darstellungen, nachdem es bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet war, beim weiteren Trocknen bei einer Temperatur von 127° bis 130° noch 1,99—2,18—2,07—2,13 Proc. Wasser verlor. Dies würde einer Verbindung von $5\,C_{12}H_{22}O_{11}\,.\,2\,H_2O$, welche 2,06 Proc. Wasser verlangt, entsprechen. Diese Form des Milchzuckers ist weit beständiger gegen hohe Temperaturen, als der gewöhnliche, aus Wasser krystallisirte. Während der letztere sich, ohne gefärbt zu werden, kaum auf 130° erhitzen lässt, nimmt jener erst bei 180° eine gelbliche Farbe an.

Zur Verbrennung dienten vollständig entwässerte Präparate.

Wärmewerth pro Gramm	a)	3870	cal.	
	b)	3865	„	
	c)	3896	„	
	Mittel	3877	cal.	
	oder	1 325 934	„	pro Gramm-Molekül.

Milchzucker, krystallisirt, $C_{12}H_{22}O_{11}\,.\,H_2O$.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt; bei 50° getrocknet. Die Bestimmung des Wärmewerthes wurde in zwei Versuchsreihen, wie beim Rohrzucker ausgeführt: die erste mit Calorimeter III und Thermometer 4, die zweite mit Calorimeter IV und Thermometer 8b.

Erste Versuchsreihe	a)	3660	cal.
	b)	3694	„
	c)	3646	„

Zweite Versuchsreihe	a)	3677	cal.
	b)	3656	„
	c)	3641	„
	d)	3647	„
	e)	3674	„
	f)	3678	„
	g)	3658	„
Mittel von 10 Bestimmungen		3663	cal. pro Gramm
oder		1 318 680	„ pro Gramm-Molekül.

Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11} . 3 H_2O$.

Schön krystallisirtes Präparat, welches ich der Güte des Herrn Prof. Scheibler verdanke. 3,1765 Grm. lufttrocken verloren bei 100° 0,4425 Grm. Wasser oder 13,93 Proc., berechnet 13,64 Proc.

Verbrennung im wasserfreien Zustande:

	a)	3898	cal.
	b)	3866	„
Mittel		3880	cal. pro Gramm
oder		1 326 960	„ pro Gramm-Molekül.

Arabinsäure, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Zur Darstellung wurde eine Lösung von weissem arabischem Gummi mit Salzsäure versetzt, mit starkem Alkohol gefällt und bis zur Entfernung des Chlors mit Alkohol gewaschen. Der wieder in Wasser gelöste Niederschlag wurde von Neuem mit Alkohol gefällt, gewaschen, und dieses drei Mal wiederholt. Nach anfänglichem Trocknen bei niederer Temperatur wurde der Rückstand längere Zeit bei 100° getrocknet. Das wasserfreie Präparat enthielt noch 0,50 Proc. unverbrennliche Substanz, die von der zur Verbrennung eingewogenen Menge in Abzug gebracht wurde.

	a)	4012	cal.
	b)	3996	„
	c)	4003	„
Mittel		4004	cal. pro Gramm
oder		1 369 368	„ pro Gramm-Molekül.

Cellulose-Gruppe, $C_6H_{10}O_5$.

Cellulose.

Dargestellt aus schwedischem Filtrirpapier durch Behandeln mit Bromwasser und Ammoniak nach Hugo

Müller.[1]) Die bei 100° getrocknete Cellulose hält hartnäckig Wasser zurück, welches erst durch Trocknen bei 120° entweicht. Zur Verbrennung kam die bei 100° getrocknete Substanz unter Abrechnung des in einer besonderen Probe bestimmten, restirenden Wassergehaltes, so wie eines Aschegehaltes von 0,13 Proc.

	a)	4144	cal.
	b)	4172	„
	c)	4123	„
Mittel		4146	cal. pro Gramm
oder		671 652	„ pro Gramm-Molekül.

Der Wärmewerth der Cellulose ist von Berthelot[2]) zu 4140 cal., von Gottlieb[3]) zu 4155 cal. und neuerdings von Berthelot[4]) durch Verbrennen in comprimirtem Sauerstoff zu 4209 cal. pro Gramm oder 681800 cal. pro Gramm-Molekül bestimmt worden.

Stärkemehl.

Zur Untersuchung kamen Kartoffelstärke und Reisstärke. Letztere wurde, um das ihr stets anhängende Alkali zu entfernen, mit verdünnter Säure behandelt und mit Wasser gewaschen. Beide Sorten wurden vor der Verbrennung mit Aether entfettet. Das Stärkemehl hält, ebenso wie die Cellulose, das letzte Wasser sehr hartnäckig zurück und absorbirt im wasserfreien Zustande Feuchtigkeit mit solcher Begierde, dass ein Umschütten aus einem Gefäss in das andere ohne Gewichtsveränderung nicht möglich ist. Das zu verbrennende Material wurde daher nur einige Zeit bei 100° getrocknet, und die dann noch verbleibende Feuchtigkeit, sowie der Aschegehalt, in Rechnung gestellt.

Kartoffelstärkemehl	a)	4143	cal.
	b)	4109	„
	c)	4134	„

---

[1]) Die Pflanzenfaser (Braunschweig 1876) S. 26.
[2]) Mécanique chimique II, Additions et Errata IX.
[3]) Dies Journ. [2] 28, 418.
[4]) Compt. rend. 99. — Chem. Centralbl. 1885, S. 116.

Reisstärkemehl. .	a)	4118	„	
	b)	4088	„	
	c)	4137	„	
	d)	4134	„	
Mittel		4123	cal.	pro Gramm
oder		667 926	„	pro Gramm-Molekül.

Inulin.

Reines, von Kahlbaum in Berlin bezogenes, Präparat. Die Wärmewerthe beziehen sich hier, wie immer, auf wasser- und aschefreien Zustand.

	a)	4073	cal.	
	b)	4080	„	
	c)	4057	„	
Mittel		4070	cal.	pro Gramm
oder		659 340	„	pro Gramm-Molekül.

Uebersicht der Kohlehydrate.

	Wärmewerth pro Gramm.	Wärmewerth pro Molekül.
Dextrose	3692	664 560 cal.
Lactose	3659	658 620 „
Arabinose	3695	665 100 „
Milchzucker, kryst.	3663	1 318 680 „
Rohrzucker	3866	1 322 172 „
Milchzucker, wasserfr.	3877	1 325 934 „
Melitose, wasserfrei	3880	1 326 960 „
Arabinsäure	4004	1 369 368 „
Cellulose	4146	671 652 „
Stärkemehl	4123	667 926 „
Inulin	4070	659 340 „

6) Wärmewerth der Mannitgruppe, $C_6H_{14}O_6$.

Mannit.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren chemisch rein dargestellter Mannit wurde in drei Versuchsreihen unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Erste Versuchsreihe Calorimeter III (s. Rohrzucker) mit 1,100 Grm. Mannit. Zweite Versuchsreihe Calorimeter III mit 1,650 Grm. Mannit. Dritte Versuchsreihe Calorimeter IV mit von 1,100 bis 1,250 Grm. wechselnden Mengen von Mannit.

Erste Versuchsreihe	a)	3949	cal.
	b)	3922	„
	c)	3948	„
	d)	3947	„
	e)	3940	„
Zweite Versuchsreihe	a)	3942	„
	b)	3922	„
	c)	3956	„
	d)	3944	„
Dritte Versuchsreihe	a)	3930	„
	b)	3929	„
	c)	3932	„
	d)	3943	„
Mittel von 13 Bestimmungen		3939	cal. pro Gramm
oder		716 898	„ pro Gramm-Molekül.

Dulcit.

a)	3901	cal.
b)	3914	„
Mittel	3908	cal. pro Gramm
oder	711 256	„ pro Gramm-Molekül.

Anhang.

Erythrit, $C_4H_{10}O_4$.

a)	4072	cal.
b)	4076	„
c)	4078	„
Mittel	4075	cal. pro Gramm
oder	497 150	„ pro Gramm-Molekül.

7) Wärmewerth einiger Kohlenwasserstoffe.

Paraffingruppe.

Unter dem Namen Paraffin fasst man eine Gruppe von Kohlenwasserstoffen zusammen, die bei der trocknen Destillation verschiedener Stoffe gewonnen werden und ausserdem im Petroleum und in reichlicher Menge im Ozokerit vorkommen. In allen ihren Eigenschaften sich ausserordentlich ähnlich, unterscheiden sie sich nur durch innerhalb sehr weiter Grenzen variirende Schmelzpunkte. Die verschiedenen, bei der trocknen Destillation der Braunkohlen, oder richtiger Schweelkohlen, gewonnenen Paraffine schmelzen zwischen 27° und 60°, das Paraffin des Ozokerits sogar erst bei 75°.

Zweck der calorimetrischen Untersuchung der Paraffine

war, womöglich einen Aufschluss darüber zu gewinnen, ob die verschiedenen Schmelzpunkte in einem Zusammenhange mit einem höheren oder niederen Moleculargewicht ständen, da zu erwarten war, dass der Wärmewerth der Paraffine mit der Zunahme des Moleculargewichts steigen werde.

Durch die Güte des Herrn Grotowsky, Director der Paraffinfabrik Köpsen bei Weissenfels, ist mir eine Sammlung von neun verschiedenen Paraffinsorten, deren Schmelzpunkte von 34° bis 55° variiren, zur Verfügung gestellt. Aus dem bei 55° schmelzenden Material wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Petroleumäther noch ein bei 63,5° schmelzendes Paraffin abgeschieden, und endlich aus Ozokeritparaffin ein bei 74° schmelzendes Präparat dargestellt.

Von drei verschiedenen Paraffinen wurden Elementaranalysen ausgeführt. Diese ergaben[1]):

		C	H
Paraffin Schmelzpunkt	34°	85,54	14,73
„ „	55°	85,54	14,53
„ „	74°	85,54	14,63

Die Methane von 40—60—80 Atomen Kohlenstoff haben folgende Zusammensetzung:

	C	H
$C_{40}H_{82}$	85,41	14,59
$C_{60}H_{122}$	85,51	14,49
$C_{80}H_{162}$	85,56	14,44

Die Elementaranalyse lässt daher absolut keinen Schluss auf die Grösse des Moleculargewichts machen. Nur so viel

---

[1]) Analytische Belege:

Schmelzpunkt 34°.

0,330 Grm. Substanz = 1,035 Grm. CO_2 = 0,2823 Grm. = 85,54 % C.
0,437 „ H_2O = 0,0486 „ = 14,73 „ H.

Schmelzpunkt 55°.

a) 0,2095 Grm. Substanz = 0,658 Grm. CO_2 = 0,1795 Grm. = 85,68 % C.
0,274 „ H_2O = 0,0304 „ = 14,51 „ H.
b) 0,315 „ „ = 0,9865 „ CO_2 = 0,26905 „ = 85,41 „ C.
0,4125 „ H_2O = 0,04583 „ = 14,55 „ H.

Schmelzpunkt 74°.

a) 0,2275 Grm. Substanz = 0,7125 Grm. CO_2 = 0,1943 Grm. = 85,44 % C.
0,3000 „ H_2O = 0,0333 „ = 14,65 „ H.
b) 0,2268 „ „ = 0,7122 „ CO_2 = 0,1942 „ = 85,64 „ C.
0,2975 „ H_2O = 0,0332 „ = 14,62 „ H.

geht aus den Analysen mit Sicherheit hervor, dass die Paraffine zu den Methanen und nicht zu den Olefinen gehören. Die Zusammensetzung der letzteren erfordert:

	C	H
C_nH_{2n}	85,72	14,29

Bei den Bestimmungen des Wärmewerthes wurde zu den Paraffinen von 34° bis 63,5° Schmelzpunkt das Calorimeter III, bei dem Paraffin von 74° Schmelzpunkt das Calorimeter IV benutzt; bei ersteren wurde ein Zusatz von Rohrzucker (Z), bei letzterem ein Zusatz von krystallisirtem Milchzucker (M) gegeben.

Angewandte Substanz.	Wärmewerth im Ganzen.	d. Paraffins.	v. 1 Grm. Par.
Paraffin vom Schmelzpunkt 34°.			
0,4515 Grm. P + 0,088 Grm. Z	5352	5006	11 065 cal.
0,4685 „ „ + 0,1875 „ „	5935	5210	11 121 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 43°.			
0,4445 Grm. P + 0,1875 Grm. Z	5663	4938	11 109 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 45,5°.			
0,4475 Grm. P + 0,1875 Grm. Z	5732	5007	11 166 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 49°.			
0,441 Grm. P + 0,1875 Grm. Z	5625	4900	11 111 „
0,445 „ „ + 0,1875 „ „	5686	4961	11 149 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 52°.			
0,4855 Grm. P + 0,1875 Grm. Z	5589	4864	11 169 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 54,5°.			
0,435 Grm. P + 0,1875 Grm. Z	5582	4857	11 166 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 55°.			
0,4445 Grm. P + 0,084 Grm. Z	5279	4954	11 145 „
0,4245 „ „ + 0,1875 „ „	5495	4770	11 237 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 63,5°.			
0,4235 Grm. P + 0,2375 Grm. Z	5653	4735	11 181 „
0,4355 „ „ + 0,215 „ „	5678	4847	11 129 „
0,435 „ „ + 0,2125 „ „	5694	4872	11 200 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 74°.			
0,4706 Grm. P + 0,120 Grm. M	5656	5217	11 086 „
0,4777 „ „ + 0,120 „ „	5728	5289	11 072 „
0,4742 „ „ + 0,120 „ „	5723	5284	11 143 „
0,4725 „ „ + 0,120 „ „	5698	5259	11 130 „
		Mittel aller Paraffine	11 140 cal.

Zur Controle der vollständigen Verbrennung wurde in zwei Fällen die Menge der gebildeten Kohlensäure bestimmt.

a. Paraffin vom Schmelzpunkt 34°. 0,460 Grm. Paraffin + 0,1875 Grm. Rohrzucker. Berechnet 1,733 Grm. CO_2; gefunden 1,751 Grm.

b. Paraffin vom Schmelzpunkt 63,5°. 0,4355 Grm. Paraffin + 0,2095 Grm. Rohrzucker. Berechnet 1,689 Grm. CO_2; gefunden 1,694 Grm.

Aus den Verbrennungswärmen ist daher ebensowenig, wie aus der Elementarzusammensetzung, irgend ein Schluss auf die Moleculargrösse der Paraffine zu ziehen.

Nimmt man willkürlich die Zusammensetzung $C_{40}H_{82}$ an, so würde die Verbrennungswärme des Paraffinmoleküls 6 260 680 cal. sein, und hieraus ergiebt sich die Bildungswärme:

$$C_{40}, H_{82} = C_{40}H_{82} \; . \; . \; . \; . \; + 320\,320 \text{ cal.},$$

wenn der Wärmewerth für C = 94 000 und für H_2 = 69 000 angenommen wird.

Naphtalin, $C_{10}H_8$.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren chemisch rein erhaltenes Präparat.

Wärmewerth pro Gramm	a)	9296	cal.
	b)	9282	„
	c)	9282	„
	d)	9310	„
	e)	9306	„
Mittel		9295	cal.
oder		1 189 760	„ pro Gramm-Molekül.

Die Vollständigkeit der Verbrennung wurde durch die Bestimmung der gebildeten Kohlensäure controlirt. 0,490 Grm. Naphtalin + 0,100 Grm. Rohrzucker lieferten 1,843 Grm. CO_2, berechnet 1,839 Grm.

Aus der Verbrennungswärme des Naphtalins ergiebt sich die Bildungswärme des Processes:

$$C_{10}, H_8 = C_{10}H_8 \; . \; . \; . \; . \; + 26\,240 \text{ cal.}$$

Anthracen, $C_{14}H_{10}$.

Käufliches, 80procentiges Anthracen wurde nach einander oft mit reichlichen Mengen von Weingeist und Aether

ausgekocht, um Naphtalin und Phenanthren zu entfernen, darauf aus Benzin umkrystallisirt und durch Sublimation rein erhalten. Aeusserst lockere, schön glänzende, farbenspielende Krystalle.

Die Elementaranalyse ergab[1]):

		Berechnet.
C	94,61	94,4
H	5,68	5,6

Wärmewerth pro Gramm	a)	9235	cal.
	b)	9251	„
	c)	9254	„
Mittel		9247	cal. pro Gramm
oder		1 645 966	„ pro Gramm-Molekül.

Zur Controle für die vollständige Verbrennung diente folgende Bestimmung. 0,520 Grm. Anthracen + 0,080 Grm. krystallisirter Milchzucker lieferten 1,916 Grm. CO_2, berechnet 1,918 Grm.

Aus der Verbrennungswärme des Anthracens ergiebt sich die Bildungswärme des Processes:

$$C_{14}, H_{10} = C_{14}H_{10} \; . \; . \; . \; . \; + 15\,034 \text{ cal.}$$

Bei der Bildung des Naphtalins sowohl, wie auch des Anthracens aus den Elementen wird daher Wärme frei. Bei den Untersuchungen von v. Rechenberg[2]) hatte sich, in Folge der Verwendung fehlerhafter Zahlen, das Entgegengesetzte ergeben. Unter Benutzung jener Zahlen ist von Berthelot[3]) die Bildungswärme für die Polymerisation des Acetylens zu Naphtalin und Anthracen berechnet worden. Der Wärmewerth des Acetylens ist, nach Berthelot[4]) 318,1 Cal. pro Molekül. Wird Acetylen in Benzol, dessen Wärmewerth im flüssigen Zustande = 776 Cal. ist, verwandelt, so wird nach der Gleichung:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6 \text{ (flüssig)} \; . \; . \; . \; . \; + 178{,}3 \text{ Cal.},$$

oder für jedes Molekül Acetylen 59,3 Cal. an Wärme frei.

---

[1]) 0,2505 Grm. Subst. = 0,8690 Grm. CO_2 = 0,2370 Grm. = 94,61 % C.
0,128 „ H_2O = 0,0142 „ = 5,68 „ H.

[2]) Dies. Journ. [2] **22**, 45.

[3]) Ann. de Chim. Phys. [5] **23**, 241.

[4]) Das. [5] **23**, 180.

Führt man die gleiche Rechnung mit unseren Zahlen für Naphtalin aus, so ergiebt sich:

$5\,C_2H_2 = C_{10}H_8$ (fest) $+ H_2 = \ldots\ldots + 331{,}7$ Cal.,

oder für jedes Molekül Acetylen + 66,8 Cal.

Für Anthracen:

$7\,C_2H_2 = C_{14}H_{10}$ (fest) $+ 2\,H_2 \ldots\ldots + 442{,}7$ Cal.,

oder für jedes Molekül Acetylen + 63,2 Cal.

Betrachtet man andererseits die Bildung von Naphtalin und Anthracen als eine Polymerisation des Benzols unter Abspaltung von Aethylen[1]), und legt man der Berechnung Berthelot's neueste Zahl für Aethylen, 341,4 Cal., zu Grunde, so ergiebt sich, dass die Bildung des Naphtalins ebenfalls unter Freiwerden von Wärme erfolgt, während bei der des Anthracens weder Wärme frei, noch gebunden wird. Denn:

$2\,C_6H_6 = C_{10}H_8 + C_2H_4 = \ldots\ldots + 20{,}8$ Cal.

und

$3\,C_6H_6 = C_{14}H_{10} + 2\,C_2H_4 = \ldots\ldots - 0{,}8$ Cal.

Der letztere Werth ist so gering, dass er vollständig im Bereich der Beobachtungsfehler liegt.

8) Säuren.

Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$.

Reine, von Kahlbaum in Berlin bezogene, Säure wurde der fractionirten Destillation unterworfen, und der constant bei 270° bis 272° übergehende Theil zur Untersuchung verwandt. Eine Titrirung mit Barytwasser von bekanntem Gehalt constatirte ferner die Reinheit der Säure. Bei dem anhaltenden Verreiben der Säure mit der Oxydationsmischung von chlorsaurem Kali und Braunstein ist einem geringen Verlust durch Verflüchtigung nicht vorzubeugen. Um diesem Rechnung tragen zu können, wurden in je zwei Versuchen annähernd 0,500 Grm., oder dieselbe Menge, welche zu den Verbrennungen benutzt wurde, mit 15 Grm. Oxydationsmischung auf gleiche Weise verrieben, wie für einen Verbrennungsversuch, worauf die Masse mit Alkohol ausgewa-

[1]) Kolbe, Kurzes Lehrbuch der organ. Chem. S. 563.

schen, und in der Lösung der Säuregehalt durch Titriren mit Barytwasser festgestellt wurde. Der so ermittelte Verlust betrug in dem einen Versuch 2 Mgrm., in dem anderen 4 Mgrm. Es wurden daher bei jedem Verbrennungsversuch 3 Mgrm. von der eingewogenen Menge der Säure in Abzug gebracht.

Wegen der leichten Verdunstbarkeit der flüchtigeren Säuren und der dadurch herbeigeführten Unsicherheit der Resultate ist bislang auf die Untersuchung der Säuren von niederem Siedepunkt verzichtet.

Wärmewerth pro Gramm	a)	8440	cal.	
	b)	8456	„	
	c)	8505	„	
	d)	8493	„	
	e)	8422	„	
Mittel		8463	cal.	
oder		1 455 636	„	pro Gramm-Molekül.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$.

Zur Darstellung wurde Muscatbutter in heissem Alkohol gelöst, und das beim Erkalten sich ausscheidende rohe Myristin so oft aus starkem Alkohol umkrystallisirt, bis es chemisch rein war. Es bildete feine, weisse, seideglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 54,5° und 55° lag. Das reine Myristin wurde durch mehrstündiges Kochen der alkoholischen Lösung mit Kalihydrat verseift. Die Säure wurde aus der wässerigen Seifenlösung durch Salzsäure abgeschieden, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt. Es mag hier eine allgemein verbreitete, unrichtige Angabe über die Eigenschaften der Myristinsäure berichtigt werden. Die reine Myristinsäure ist in kaltem Alkohol nicht schwer, sondern recht leicht löslich. Die alkoholischen Flüssigkeiten, aus denen die Säure krystallisirt ist, enthalten, selbst nach längerem Verweilen bei Frostkälte, erhebliche Mengen der Säure gelöst.

Wärmewerth pro Gramm	a)	9035	cal.	
	b)	8987	„	
	c)	8991	„	
Mittel		9004	cal.	
oder		2 052 912	„	pro Gramm-Molekül.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$.

Zur Darstellung wurde Wallrath zunächst mehrfach aus Alkohol, dann noch einige Male aus Aether umkrystallisirt, bis die blendend weissen, perlmutterähnlich glänzenden Krystallschuppen einen constanten Schmelzpunkt von 49,5° erlangten. Die Elementaranalyse lieferte Zahlen, welche mit den für Palmitinsäure-Cetyläther übereinstimmten. Der reine Aether wurde durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt, worauf das Bariumsalz der Palmitinsäure durch Zusatz von Chlorbarium gefällt und durch vielfach wiederholtes Auskochen mit Weingeist vom Cetylalkohol befreit wurde. Das in Wasser vertheilte Bariumsalz wurde heiss mit Salzsäure zersetzt, und die ölförmig ausgeschiedene Säure mit Wasser gewaschen. Nach dem Erstarren wurde die Säure mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der reinen Krystalle lag bei 60,5°. Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung[1]):

		Berechnet.
C	75,05	75,0
H	12,50	12,5

Wärmewerth pro Gramm a) 9228 cal.
b) 9226 „
c) 9224 „

Mittel 9226 cal.
oder 2 361 856 „ pro Gramm-Molekül.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$.

Durch vielfach wiederholte fractionirte Fällung mit essigsaurer Magnesia in alkoholischer Lösung von Kerzenstearinsäure dargestellt. Schmelzpunkt 69,2°.

Wärmewerth pro Gramm a) 9420 cal.
b) 9438 „

Mittel 9429 cal.
oder 2 677 836 „ pro Gramm-Molekül.

---

[1]) a) 0,3900 Grm. Subst. = 1,0730 Grm. CO_2 = 0,2926 Grm. = 75,0% C.
0,4380 „ H_2O = 0,04867 „ = 12,5 „ H.
b) 0,393 „ „ = 1,082 „ CO_2 = 0,2951 „ = 75,1 „ C.
0,441 „ H_2O = 0,049 „ = 12,5 „ H.

Vergleicht man den Wärmewerth der Stearinsäure mit dem der Myristinsäure, so ergiebt sich für eine Differenz der Zusammensetzung von CH_2 eine Differenz des Wärmewerthes von 156 231 cal. Vergleicht man andererseits den Wärmewerth der Caprinsäure mit dem von Louguinine gefundenen Werthe der Capronsäure, so ergiebt sich für die Differenz von je ein CH_2 in der Zusammensetzung eine Differenz des Wärmewerthes von 156 356 cal. Eine gleiche Regelmässigkeit findet nicht mehr zwischen der Caprinsäure und der Myristinsäure statt; es beträgt hier die Differenz des Wärmewerthes für CH_2 149 319 cal. Offenbar macht sich hier die Verschiedenheit des Aggregatzustandes geltend, die Caprinsäure kam im flüssigen, die Myristinsäure im festen Zustande zur Verbrennung. Aufschluss für diese Abweichung wird die Laurinsäure, mit deren Untersuchung wir gegenwärtig beschäftigt sind, geben.

Die Uebereinstimmung der Differenzen lässt es als thunlich erscheinen, die Werthe für die zwischen der Capronsäure und der Caprinsäure liegenden Säuren, sowie für die zwischen der Myristinsäure und der Stearinsäure, durch Interpolation zu ermitteln. Man erhält so folgende Reihe:

		Molecular-gewicht.	Wärmewerth pro Molekül.	Wärmewerth pro Gramm.
Capronsäure	$C_6 H_{12} O_2$	116	830 212	7157
Oenanthsäure	$C_7 H_{14} O_2$	130	986 568	7589
Caprylsäure	$C_8 H_{16} O_2$	144	1 142 924	7937
Pelargonsäure	$C_9 H_{18} O_2$	158	1 299 280	8223
Caprinsäure	$C_{10} H_{20} O_2$	172	1 455 636	8463
Undecylsäure	$C_{11} H_{22} O_2$	186	—	—
Laurinsäure	$C_{12} H_{24} O_2$	200	—	—
Tridecylsäure	$C_{13} H_{26} O_2$	214	—	—
Myristinsäure	$C_{14} H_{28} O_2$	228	2 052 912	9004
Pentadecylsäure	$C_{15} H_{30} O_2$	242	2 209 143	9129
Palmitinsäure	$C_{16} H_{32} O_2$	256	2 365 374	9240
Margarinsäure	$C_{17} H_{34} O_2$	270	2 521 605	9339
Stearinsäure	$C_{18} H_{36} O_2$	284	2 677 836	9429

Eine Controle für die Zulässigkeit der Interpolation gewährt die Bestimmung des Wärmewerthes der Palmitinsäure. Derselbe wurde gefunden zu 9226, während die Rechnung 9240 cal. pro Grm. ergab.

Fast genau gleiche Differenzen, wie bei den höheren Gliedern der Fettsäurereihe, ergeben sich auch für die Anfangsglieder. Der Wärmewerth der Essigsäure ist nach Berthelot u. Ogier[1]) 199,4 Cal., oder um 4 × 157,7 Cal. geringer, als der der Capronsäure.

Oxalsäure, $C_2H_2O_4$.

Bei der Verbrennung von Oxalsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure ist es unbedingt nöthig, einen reichlichen Zusatz einer Substanz von hohem Wärmewerthe zu geben, weil sonst unverbrannte Produkte entweichen. Zur Verbrennung wurde die Säure zuerst durch Trocknen bei 60° und nach dem Verwittern anhaltend bei 100° getrocknet und vollständig von Krystallwasser befreit.

Wärmewerth pro Gramm	a)	573 cal.	
	b)	562 „	
	c)	577 „	
Mittel		571 cal.	
oder		51 390 „	pro Gramm-Molekül.

Zur Controle für die vollständige Verbrennung diente folgende Bestimmung: 1,000 Grm. Oxalsäure, 0,150 Grm. Rohrzucker, 0,622 Grm. Kerzenstearinsäure lieferten 2,926 Grm. CO_2, berechnet 2,914 Grm.

Berthelot[2]) giebt den Wärmewerth der Oxalsäure zu 60,0 Cal., eine wahrscheinlich zu hohe Zahl.

Malonsäure, $C_3H_4O_4$.

	a)	1955 cal.	
	b)	1953 „	
	c)	1971 „	
Mittel		1960 cal.	
oder		203 840 „	pro Gramm-Molekül.

Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$.

Chemisch reine, krystallisirte Bernsteinsäure, durch Trocknen bei 100° völlig von Feuchtigkeit befreit.

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 23, 200.
[2]) Mécanique chimique I, S. 407.

Wärmewerth pro Gramm	a)	3025	cal.
	b)	3018	„
	c)	3013	„
	d)	3021	„
Mittel		3019	cal.
oder		356 242	„ pro Gramm-Molekül.

Korksäure, $C_8H_{14}O_4$.

Von Trommsdorf bezogenes Präparat, durch Umkrystallisiren weiter gereinigt.

	a)	5552	cal.
	b)	5559	„
	c)	5576	„
Mittel		5562	cal. pro Gramm
oder		967 788	„ pro Gramm-Molekül.

In der homologen Reihe der Oxalsäure bis zur Korksäure zeigen sich ebenso regelmässige Differenzen für den Werth CH_2, wie in der Fettsäurereihe. Die Differenz zwischen Oxalsäure und Malonsäure ist 152 450 cal., die zwischen Malonsäure und Bernsteinsäure beträgt 152 402 cal., die zwischen Bernsteinsäure und Korksäure endlich 4 × 152 887 cal.

Weinsäure, $C_4H_6O_6$.

Wärmewerth pro Gramm	a)	1743	cal.
	b)	1742	„
	c)	1738	„
	d)	1759	„
	e)	1732	„
	f)	1757	„
Mittel		1745	cal.
oder		261 750	„ pro Gramm-Molekül.

Zur Controle der Vollständigkeit der Verbrennung wurde folgender Versuch ausgeführt: 1,000 Grm. Weinsäure, 0,350 Grm. Kerzenstearinsäure und 0,100 Grm. Rohrzucker lieferten 2,287 Grm. CO_2, berechnet 2,287 Grm.

Citronensäure, $C_6H_8O_7$.

Wärmewerth pro Gramm	a)	2402	cal.
	b)	2396	„
	c)	2393	„
Mittel		2397	cal.
oder		460 224	„ pro Gramm-Molekül.

Benzoësäure, $C_7H_6O_2$.

Wärmewerth pro Gramm	a)	6267	cal.
	b)	6306	„
	c)	6280	„
	d)	6270	„
Mittel		6281	cal.
oder		766 282	„ pro Gramm-Molekül.

Salicylsäure, $C_7H_6O_3$.

Wärmewerth pro Gramm	a)	5166	cal.
	b)	5163	„
	c)	5157	„
Mittel		5162	cal.
oder		712 356	„ pro Gramm-Molekül.

Phtalsäure, $C_8H_6O_4$.

Wärmewerth pro Gramm	a)	4563	cal.
	b)	4557	„
Mittel		4560	cal.
oder		756 960	„ pro Gramm-Molekül.

9) Alkohole.

Cetylalkohol, $C_{16}H_{34}O$.

Erhalten bei der Darstellung der Palmitinsäure (s. d.) aus gereinigtem Wallrath. Die von dem palmitinsauren Barium abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wurde verdampft; die nach dem Erkalten sich abscheidenden Krystalle wurden zwei Mal aus Aether umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 50°. Die Elementaranalyse[1]) lieferte folgende Werthe:

		Berechnet.
C	79,22	79,3
H	13,94	14,1

[1]) 0,2813 Grm. Subst. = 0,8170 Grm. CO_2 = 0,2228 Grm. = 79,20 % C.
0,3540 „ H_2O = 0,0390 „ = 13,86 „ H.
0,2864 „ „ = 0,8320 „ CO_2 = 0,2269 „ = 79,25 „ C.
0,3610 „ H_2O = 0,0401 „ = 14,00 „ H.

Wärmewerth pro Gramm	a)	10 408	cal.
	b)	10 392	„
	c)	10 328	„
	d)	10 340	„
	e)	10 302	„
	f)	10 316	„
Mittel		10 348	cal.
oder		2 504 216	„ pro Gramm-Molekül.

Glycerin, $C_3H_8O_3$.

Wasserhelles, syrupförmiges Glycerin wurde, um es von allem Wasser zu befreien, zwei Wochen lang im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure aufbewahrt. Es hatte bei 15° 1,266 spec. Gew.

Wärmewerth pro Gramm	a)	4315	cal.
	b)	4344	„
	c)	4292	„
Mittel		4317	cal.
oder		397 164	„ pro Gramm-Molekül.

10) Alkohole der Phenolreihe.

Phenol, C_6H_6O.

Blendend weisse, trockne Phenolkrystalle.

Wärmewerth pro Gramm	a)	7682	cal.
	b)	7691	„
	c)	7670	„
Mittel		7681	cal.
oder		722 014	„ pro Gramm-Molekül.

Resorcin, $C_6H_6O_2$.

	a)	6078	cal.
	b)	6126	„
	c)	6115	„
	d)	6075	„
Mittel		6098	cal. pro Gramm
oder		670 780	„ pro Gramm-Molekül.

Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$.

	a)	6086	cal.
	b)	6082	„
	c)	6074	„
Mittel		6075	cal. pro Gramm
oder		668 250	„ pro Gramm-Molekül.

Pyrogallol, $C_6H_6O_3$.

Chemisch reine, käufliche Pyrogallussäure.

Wärmewerth pro Gramm	a)	4870	cal.	
	b)	4908	„	
	c)	4864	„	
	d)	4930	„	
	e)	4909	„	
	f)	4863	„	
Mittel		4891	cal.	
oder		616 266	„	pro Gramm-Molekül.

Thymol, $C_{10}H_{14}O$.

Grosse, blendend weisse, von Schimmel u. Co. in Leipzig dargestellte Krystalle.

Wärmewerth pro Gramm	a)	8850	cal.	
	b)	8868	„	
	c)	8850	„	
Mittel		8856	cal.	
oder		1 828 400	„	pro Gramm-Molekül.

11) Aether.

Palmitinsäure-Cetyläther, $C_{32}H_{64}O_2$.

Darstellung s. Palmitinsäure. Die Elementaranalyse[1]) ergab folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.
C	80,25	80,00
H	13,21	13,33

Wärmewerth pro Gramm	a)	10 154	cal.	
	b)	10 158	„	
	c)	10 146	„	
Mittel		10 153	cal.	
oder		4 873 440	„	pro Gramm-Molekül.

[1]) 0,4600 Grm. Subst. = 1,3530 Grm. CO_2 = 0,369 Grm. = 80,20 % C.
0,5470 „ H_2O = 0,0608 „ = 13,22 „ H.
0,2834 „ „ = 0,8350 „ CO_2 = 0,2277 „ = 80,30 „ C.
0,3360 „ H_2O = 0,0373 „ = 13,20 „ H.

Trimyristin, $C_3H_5(O.C_{14}H_{27}O)_3$.

Darstellung s. Myristinsäure.

Wärmewerth pro Gramm	a)	9088	cal.
	b)	9082	„
	Mittel	9085	cal.
	oder	6 559 370	„ pro Gramm-Molekül.

Aus den bekannten Wärmewerthen lässt sich die bei der Entstehung der Aether aus Alkoholen und Säuren stattfindende Wärmetönung berechnen.

Palmitinsäure-Cetyläther.

1 Mol. Palmitinsäure	2 361 856	cal.
1 Mol. Cetylalkohol	2 504 216	„
zusammen	4 866 074	cal.
1 Mol. Palmitinsäure-Cetyläther	4 873 440	„
Wärmetönung	— 7368	cal.

Trimyristin.

3 Mol. Myristinsäure	6 158 736	cal
1 Mol. Glycerin	397 164	„
zusammen	6 555 900	cal.
1 Mol. Trimyristin	6 559 370	„
Wärmetönung	— 3470	cal.

Diese negativ verlaufende Wärmetönung bei der Bildung der zusammengesetzten Aether ist für andere Aether längst bekannt. Ich gedenke hierauf, sowie auf eine Reihe von Beziehungen, welche sich aus den gewonnenen Zahlen ableiten lassen, in einer anderen Mittheilung zurückzukommen.

Zum Schluss habe ich meinen Assistenten, den Herren Dr. v. Rechenberg, Dr. Wilsing und Dr. Rodatz, für den bei der Ausführung der höchst mühevollen Beobachtungen bewiesenen Fleiss und Eifer meinen wärmsten Dank zu sagen.

Leipzig, im April 1885.

Studien zur chemischen Dynamik;

von

Wilh. Ostwald.

Vierte Abhandlung.

Die Inversion des Rohrzuckers II.

In meiner ersten Arbeit über die Inversion des Rohrzuckers habe ich[1]) die Absicht ausgesprochen, die Inversionsgeschwindigkeiten möglichst zahlreicher Säuren zu bestimmen, um zu einem einigermaassen weit reichenden Ueberblick ihrer Affinitätsverhältnisse zu gelangen. Inzwischen hat sich zwischen den Reactionsgeschwindigkeiten der Säuren und ihrer elektrischen Leitfähigkeit ein so enger Parallelismus herausgestellt, dass durch die Bestimmung der letzteren ein weitaus ergiebigeres und bequemeres Hilfsmittel zur Erreichung desselben Zieles geboten ist. Ja, ich glaube aussprechen zu dürfen, dass die von mir seit dem Beginn meiner Affinitätsmessungen festgehaltene Aufgabe, eine Messmethode zu finden, durch welche Affinitätsgrössen frei von allen Nebenumständen mit einer, nur durch die Fehler der experimentellen Ausführung begrenzten Genauigkeit bestimmt werden können, auf diesem Wege gelöst worden ist.

Zur Unterstützung dieser Meinung will ich zunächst in der gegenwärtigen Abhandlung zeigen, dass die von mir jüngst gefundenen eigenthümlichen Verhältnisse der elektrischen Leitfähigkeit der schwachen Säuren bei verschiedenen Verdünnungen[2]) in den entsprechenden Inversionsgeschwindigkeiten ihr getreues Spiegelbild haben. Ihre eigentliche Begründung und Vertiefung kann dieselbe indessen erst in einer demnächst zu veröffentlichenden Abhandlung erfahren, in welcher ich das allgemeine Gesetz des Verdünnungseinflusses darlegen werde.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 406 (1884).
[2]) Das. [2] 30, 281 (1884).

Die Ausführung der Inversionsbestimmungen geschah nach der in meiner früheren Abhandlung geschilderten Methode. Nur erforderten die verdünnteren Säuren eine sehr viel längere Beobachtungsdauer, durch welche die experimentellen Schwierigkeiten erheblich gesteigert wurden. Zwar gelang die Erhaltung einer constanten Temperatur mit Hülfe der von mir bereits früher beschriebenen Thermostaten, denen ich noch mehrfach vergrösserte Dimensionen gab, ohne Schwierigkeit[1]), dagegen zeigte sich in dem Auftreten von Schimmelpilzen in den zuckerhaltigen Flüssigkeiten ein nur schwierig zu überwindendes Hinderniss. Ein Zusatz der gewöhnlichen Antiseptica, Sublimat, Phenol oder dergl. verbot sich dadurch, dass dieselben entweder eine eigene invertirende Wirkung ausüben, oder doch die der in sehr geringen Mengen angewandten Säuren beeinflussen konnten. Indifferente Mittel, wie Schwefelkohlenstoff und Chloroform, erfuhren allmähliche Zersetzung in der Zuckerlösung, trübten dieselbe und lieferten invertirende Zersetzungsprodukte. Ein Desinficiren der Versuchsflüssigkeiten durch Kochen war selbstverständlich ausgeschlossen. Nach langen Versuchen und nachdem mir wiederholt angefangene Versuchsreihen verloren gegangen waren, fand ich endlich zwei Mittel, die Pilzwucherungen zu verhindern, ohne die Reaction zu beeinträchtigen: Petroleum und Campher.

Wenn man in die Vorrathflasche, welche die zu verwendende Zuckerlösung enthält, einige Stücke Campher thut, und die Korkstopfen, welche zum Verschluss der im Thermostaten stehenden Versuchsgläschen dienen, mit Petroleum tränkt, so gelingt es fast sicher, das Auftreten der Schimmelpilze zu verhindern. Diese stören nicht nur durch die Trübung der Flüssigkeit, welche sie veranlassen, sondern viel mehr durch die sehr erhebliche invertirende Wirkung, welche sie auf den Zucker ausüben.

Durch die oben erwähnten Schwierigkeiten bin ich ver-

---

[1]) Ein im Juni 1884 aufgestellter Thermostat functionirt noch gegenwärtig (April 1885) vollkommen regelmässig, ohne inzwischen in seiner Temperatur um mehr als ein zehntel Grad geschwankt zu haben.

hindert worden, meine Untersuchung in dem Umfang durchzuführen, in welchem ich sie angelegt hatte. Doch hoffe ich, dass auch die vorhandenen Daten keinen Zweifel daran lassen werden, dass die erwähnte Beziehung zwischen Inversionsgeschwindigkeit und elektrischer Leitfähigkeit auch bei verschiedenen Verdünnungsgraden bestehen bleibt.

Zu den Versuchen diente eine Zuckerlösung von 20 Proc., mit welcher alle Bestimmungen gemacht wurden.

Die Säuren wurden in normaler, fünftel- oder fünfzigstelnormaler Lösung mit dem gleichen Volum der Zuckerlösung zur Wechselwirkung gebracht, so dass die schliesslichen Verdünnungen halb-, zehntel- und hundertstel-normal waren. Die nachstehenden Tabellen sind ganz wie die meiner früheren Abhandlung angeordnet; unter t steht die Zeit in Minuten, unter w der beobachtete Drehungswinkel, alsdann folgt die Grösse $\log \frac{b}{b-x}$ und schliesslich der Quotient dieser durch die Zeit, die Constante Ca, wo a das Säureäquivalent im Liter der Lösung ist.

Der Drehungswinkel der mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten Zuckerlösung war 14°,04, welcher Werth für $t = 0$ gilt; der der vollkommen invertirten Lösung ($t = \infty$) betrug −4°,13; diese Werthe gelten für die ganze Versuchsreihe.

Tab. I. Ameisensäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
4324	8,94*	8,99*	8,97	1421	0,3265
7130	6,36	6,38	6,37	2382	0,3341
10150	4,24	4,25	4,25	3361	0,3311
13353	2,37	2,36	2,37	4463	0,3342
					0,3315

Verdünnung 10 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
13358	7,97	7,93	7,95	1773	0,1327
33048	2,44	2,43	2,44	4418	0,1336
63613	−1,78	−1,75	−1,77	8864	0,1393
					0,1352

Verdünnung 100 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
33180	9,53	9,57	9,55	1233	0,03722

Reducirt man die erhaltenen Zahlen durch Multiplication mit 2, resp. 10 und 100 auf gleiche Säuremengen, so erhält man folgende Werthe:

Verdünnung	I.	II.	III.
2	0,663	6,51	9,8
10	1,352	13,96	10,3
100	3,72	40,4	10,9

Unter II steht die äquivalente Leitfähigkeit einer gleich verdünnten Ameisensäure in willkürlicher Einheit, unter III endlich das Verhältniss beider. Wie man sieht, ist dasselbe einigermaassen constant, doch nimmt es mit zunehmender Verdünnung zu. Ich werde später auf diese Erscheinung eingehen.

Tab. II. Essigsäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
7132	11,25°	11,27°	11,26°	721	0,1011
14489	8,78	8,80	8,79	1481	0,1022
33091	4,33	4,40	4,37	3300	0,0998
68724	0,08	0,19	0,14	6289	0,0988
					0,1005

Verdünnung 10 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
33058	8,90	8,96	8,93	1834	0,04340
63623	5,62	5,59	5,61	2707	0,04256
					0,04298

Liter	I.	II.	III.
2	0,201	1,925	9,6
10	0,430	4,396	10,2

Tab. III. Propionsäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
14454	9,89°	9,91°	9,90°	1123	0,0777
33059	5,92	6,04	5,98	2546	0,0770
63635	1,77	1,77	1,77	4884	0,0767
					0,0771

Verdünnung 10 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
33086	9,83	9,84	9,84	1142	0,03456
63541	6,95	7,01	6,98	2137	0,03354
					0,03410

Verdünnung 100 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
64722	11,58	11,59	11,59	630	0,00974

Verdünnung	I.	II.	III.
2	0,1542	1,462	9,48
10	0,3410	3,516	10,31
100	0,974	11,11	11,41

Tab. IV. Buttersäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
14445	9,83°	9,83°	9,83°	1144	0,0792
33047	5,85	5,85	5,85	2602	0,0788
63635	1,45	1,64	1,55	5049	0,0794
					0,0791

Verdünnung 10 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
33075	9,58	9,69	9,64	1204	0,03641
63545	6,50	6,73	6,62	2280	0,03590
					0,03616

Verdünnung 100 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
64687	11,54	11,50	11,52	649	0,01003

Verdünnung	I.	II.	III.
2	0,1582	1,459	9,23
10	0,3616	3,706	10,25
100	1,003	11,63	11,60

Tab. V. Bernsteinsäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
7047	10,77°	10,78°	10,78°	859	0,1219
14426	8,07	8,04	8,06	1734	0,1205
33119	3,13	3,11	3,12	3990	0,1205
63637	− 1,14	− 1,02	− 1,08	7750	0,1218
					0,1211

Verdünnung 10 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
33056	8,04	8,06	8,05	1737	0,0526
63608	3,99	4,07	4,03	3477	0,0546
					0,0536

Verdünnung 100 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
64639	10,36	10,30	10,33	1013	0,02016

Verdünnung	I.	II.	III.
2	0,242	2,40	9,98
10	0,536	5,40	10,07
100	2,016	21,36	10,60

Die untersuchten fünf schwachen Säuren zeigen somit sämmtlich das charakteristische starke Ansteigen der Reactionscoëfficienten. Im Gegensatz dazu nehmen die Coëfficienten der starken Säuren mit steigender Verdünnung nicht nur nicht zu, sondern sogar etwas ab; die elektrische Leitfähigkeit zeigt, wie aus meinen früheren Messungen hervorgeht, ein geringes Ansteigen. Es liegt hier also eine ganz analoge Beziehung beider Eigenschaften vor, wie in den oben mitgetheilten Fällen; das Verhältniss Leitfähigkeit : Inversionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Verdünnung zu. Nachstehend folgen die Zahlenbelege.

Tab. VI. Salpetersäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
73	8,81°	8,87°	8,84°	1464	20,05
123	6,18	6,23	6,21	2448	19,90
162	4,44	4,48	4,46	3254	20,10
213	2,66	2,65	2,66	4275	20,09
378	— 1,02	— 1,02	— 1,02	7665	20,30
∞	— 4,16	—	— 4,16		
					20,09

Verdünnung 10 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
916	4,89	4,90	4,99	3037	3,316
983	4,44	4,41	4,43	3269	3,325
1248	2,91	2,89	2,90	4124	3,305
1392	2,13	2,12	2,13	4627	3,323
1460	1,86	1,83	1,85	4825	3,298
					3,313

Verdünnung 100 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
6743	7,01	7,08	7,05	2109	0,3128
9943	4,64	4,53	4,59	3190	0,3210
					0,3169

Verdünnung	I.	II.	III.
2	40,2	293	7,29
10	33,1	319	9,64
100	31,7	333	10,54

Tab. VII. Chlorwasserstoffsäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
62	9,42°	9,43°	9,43°	1271	20,50
112	6,60	6,59	6,60	2288	20,43
150	4,81	4,84	4,83	3071	20,47
202	2,87	2,90	2,89	4130	20,41
368	— 0,97	— 0,98	— 0,98	7610	20,68
∞	— 4,13	— 4,15	— 4,14		20,52

Verdünnung 10 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
942	4,61	4,63	4,62	3175	3,372
1017	4,24	4,26	4,25	3361	3,307
1274	2,67	2,73	2,70	4249	3,335
1412	2,05	2,07	2,06	4676	3,311
1486	1,65	1,65	1,65	4973	3,348
					3,335

Verdünnung 100 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
6767	7,02	7,02	7,02	2128	0,3142
9979	4,74	4,74	4,74	3115	0,3121
11167	4,01	4,02	4,02	3483	0,3120
					0,3128

Verdünnung	I.	II.	III.
2	41,0	294	7,17
10	33,4	326	9,76
100	31,3	334	10,67

Tab. VIII. Bromwasserstoffsäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
67	8,66°	8,67°	8,67°	1521	22,71
117	5,86	5,83	5,85	2602	22,23
157	4,01	4,03	4,02	3483	22,20
208	2,12	2,16	2,14	4621	22,23
373	— 1,46	— 1,46	— 1,46	8327	22,33
∞	— 4,16	— 4,13	— 4,15		22,34

Verdünnung 10 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
927	4,61	4,62	4,62	3175	3,428
993	4,17	4,16	4,17	3403	3,430
1259	2,65	2,65	2,65	4281	3,400
1400	1,96	1,97	1,97	4740	3,386
1471	1,61	1,62	1,62	4996	3,396
					3,408

Verdünnung 100 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	C_a
6750	6,96°	6,99°	6,98°	2137	0,3165
9951	4,62	4,63	4,63	3169	0,3185
					0,3175

Verdünnung	I.	II.	III.
2	44,7	301	6,71
10	34,1	328	9,62
100	31,8	343	10,80

Tab. IX. Schwefelsäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	C_a
79	10,86°	10,82°	10,84°	842	10,66
166	7,97	7,95	7,96	1769	10,65
335	3,87	3,87	3,87	3563	10,65
518	0,89	0,92	0,91	5569	10,72
∞	— 4,12	— 4,13	— 4,13		
					10,67
		Verdünnung 10 Liter.			
963	7,52	7,51	7,52	1930	2,004
1029	7,17	7,12	7,15	2070	2,011
1294	5,73	5,69	5,71	2663	2,058
2157	1,49	1,47	1,48	5095	2,160
2430	1,28	1,27	1,28	5261	2,170
					2,081
		Verdünnung 100 Liter.			
6723	7,96	7,99	7,98	1762	0,2620
9926	5,75	5,68	5,72	2659	0,2678
					0,2649

Verdünnung	I.	II.	III.
2	21,3	183	8,65
10	20,8	208	10,00
100	26,5	275	10,38

Während auch hier im Allgemeinen die Beziehung zwischen der Inversionsgeschwindigkeit und der Leitfähigkeit denselben Gang zeigen, wie bei schwachen Säuren, sind die Unterschiede der Verhältnisszahlen viel mehr von der Verdünnung abhängig geworden; sie streben indessen mit wachsender Verdünnung beiderseits naheliegenden Endwerthen zu. Von einer strengen Proportionalität beider Grössen kann

daher nicht die Rede sein; wohl aber macht die Gesammtheit der Erscheinungen den Eindruck, als sei hier oder dort eine störende Ursache wirksam, welche die vorhandene Beziehung trübt.

In der That ist bei der Entwicklung der Inversionsgleichung angenommen worden, dass zwischen dem Zucker und der Säure die Wirkung proportional der Menge sowohl der einen, wie der anderen erfolgt. Diese Annahme findet sich allerdings bewährt, wenn, wie beim Inversionsverlauf stattfindet, für den verschwindenden Rohrzucker die entsprechende Menge Invertzucker in der Flüssigkeit entsteht, nicht mehr aber, wenn man von vornherein verschiedene Mengen Rohrzucker anwendet. Von einer etwa 80procent. Zuckerlösung ausgehend, stellte ich weitere Lösungen her, welche die Hälfte, ein Viertel und ein Zehntel der Zuckermenge in gleichem Volum enthielten, und invertirte dieselben mit einem gleichen Volum normaler Salzsäure. Der oben gemachten Voraussetzung gemäss hätte die Inversionsgeschwindigkeit in diesen Proben überall gleich sein müssen; statt dessen änderte sie sich sehr erheblich.

Die nachstehenden Tabellen sind etwas anders geordnet, als die früheren, da als $t = 0$ nicht der Moment angenommen wurde, in welchem die Lösungen in Berührung kamen, sondern der Augenblick der ersten Ablesung; daher hat jede Beobachtungsreihe gesondert berechnet werden müssen.

Tab. X. 40 Proc. Zucker.

t	w	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca	w	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
0	50,46	—	—	51,87	—	—
59	28,30	1700	28,84	29,18	1706	28,93
115	13,60	3363	29,25	13,94	3395	29,54
166	4,44	4852	29,21	5,54	4734	28,52
214	— 1,88	6271	29,32	— 1,58	6289	29,41
339	—10,87	9830	29,00	—11,05	10085	29,62
∞	—17,98	—	29,12	—17,98	—	29,20

Tab. XI. 20 Proc. Zucker.

t	w	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca	w	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
0	25,62	—	—	25,54	—	—
51	16,76	1313	22,66	16,64	1325	22,87
114	10,30	2604	22,85	10,31	2596	22,76
164	6,00	3741	22,82	5,82	3795	23,14
212	2,74	4855	22,91	2,72	4868	22,97
337	— 2,61	7702	22,88	— 2,59	7721	22,92
∞	— 8,37	—	22,82	— 8,32	—	22,92

Tab. XII. 10 Proc. Zucker.

t	w	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca	w	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
0	12,90	—	—	12,88	—	—
57	8,98	1152	20,23	8,93	1165	20,46
113	5,94	2320	20,53	5,83	2366	20,94
163	3,79	3391	20,81	3,81	3380	20,74
210	2,25	4363	20,78	2,22	4377	20,83
335	— 0,46	6871	20,52	— 0,45	6860	20,48
∞	— 3,91	—	20,57	— 3,91	—	20,69

Tab. XIII. 4 Proc. Zucker.

t	w	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca	w	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
0	5,27	—	—	5,28	—	—
57	3,82	1061	18,63	3,83	1061	18,63
112	2,63	2130	19,46	2,66	2158	19,26
161	1,88	3070	19,12	1,87	3091	19,20
208	1,29	3925	18,88	1,22	4047	19,46
333	0,09	6459	19,40	0.09	6459	19,40
∞	— 1,42	—	19,10	— 1,41	—	19,19

Nachstehend finden sich die Mittelwerthe der Inversionsgeschwindigkeiten zusammengestellt:

Zuckermenge	C
40 Proc.	58,32
20 „	45,74
10 „	41,26
4 „	38,29

Die Geschwindigkeitsconstanten ändern sich mit der Zuckermenge fast im Verhältniss von drei zu zwei. Es ist also unzweifelhaft, dass der Inversionsvorgang unter dem Einfluss von Nebenwirkungen steht, welche um so mehr zu Tage treten, je concentrirter die Lösungen sind. Diesem

Befunde entsprechen aber genau die oben hervorgehobenen Unterschiede der Verhältnisse zwischen dem elektrischen Leitvermögen und der Inversionsgeschwindigkeit.

Welcher Art diese Nebenwirkungen sind, und nach welchen Gesetzen sie erfolgen, habe ich nicht zu erforschen unternommen; ich kann daher auch nicht sagen, ob dieselben die Unterschiede zwischen der Inversionsgeschwindigkeit und der Leitfähigkeit vollständig erklären. Doch ist es natürlich, der letzteren Grösse, bei welcher die für die Säuren charakteristische moleculare Beweglichkeit rein und unbeeinflusst durch fremde Stoffe zum Ausdruck gelangt, die entscheidende Bedeutung zuzuschreiben, um so mehr, als bei dieser der Einfluss der Verdünnung fassbaren Gesetzen unterliegt, während die Inversionsgeschwindigkeit der verschiedenen Säuren mit der Verdünnung bald zu- und bald abnimmt, ja bei der Schwefelsäure (Tab. IX) absinkend durch ein Minimum geht, um dann wieder anzusteigen.

Wenn ich das Ergebniss dieser Arbeit zusammenfasse, so kann ich sagen, dass die früher an verschiedenen Säuren gefundene nahe Proportionalität der Reactionsgeschwindigkeit und des elektrischen Leitvermögens sich angenähert auch bei sehr verschiedenen Concentrationen bewährt hat. Doch ist ein vollständiger Parallelismus nicht vorhanden. Als Ursache der Störung ist die Gegenwart des Zuckers erkannt worden, durch welche eine um so grössere Beschleunigung bewirkt wird, je mehr Zucker im Verhältniss zur Säure zugegen ist.

Zum Schlusse sage ich Herrn J. Spohr, welcher mir freundlichst einige Messungen abgenommen hat, meinen besten Dank.

Riga, April 1885.

Ueber die Darstellung einiger mehratomiger Alkohole und ihrer Derivate mittelst unterchloriger Säure;

vorläufige Mittheilung

von

S. Reformatsky.

Bis jetzt ist nur eine sehr unbedeutende Zahl mehratomiger Alkohole bekannt, welche in einem Moleküle mehr als zwei Hydroxyle enthalten; dieser Umstand erklärt sich einmal aus Mangel an dem für die Gewinnung der genannten Alkohole nöthigen Material, sodann auch aus dem Mangel an Methoden, die genannten Alkohole in reinem Zustande und in genügender Quantität darzustellen.

Da ich über einen ziemlich reichlichen Vorrath ungesättigter Verbindungen verfügte, die in dem hiesigen Laboratorium synthetisch dargestellt waren, so unternahm ich, auf den Vorschlag und unter Leitung des Hrn. Prof. A. Saytzeff, eine Reihe von Untersuchungen über den Vorgang der Vereinigung von unterchloriger Säure mit obengenannten Verbindungen in der Absicht, die auf diese Weise erhaltenen Chlorhydrine in die betreffenden Oxyde überzuführen und, durch Addition der Elemente von Wasser, aus letzteren die gewünschten mehratomigen Alkohole zu gewinnen.

Diese Methode hat, wenn auch nicht eine theoretische, so doch eine Ausbeute geliefert, welche die von Michael Saytzeff[1]) bei der Darstellung des fünfatomigen Alkohols aus dem Diallylcarbinol erzielte weit übertrifft.

Nach der angezeigten Methode habe ich schon aus Allyldimethylcarbinol Hexylglycerin erhalten, welches wahrscheinlich mit dem Glycerin von P. Orloff[2]) identisch ist, und aus Diallylcarbinol habe ich, anstatt des erwarteten fünfatomigen Alkohols, das erste Oxyd derselben erhalten:

$$C_7H_{11}(OH)_5 - H_2O = C_7H_{11}O(OH)_3;$$

das letzte Produkt ist, wie es scheint, mit dem Oxyd, welches M. Saytzeff[3]) beschrieben hat, identisch.

Ausser den Alkoholen, welche im hiesigen Laboratorium erhalten sind, habe ich die Absicht, die Untersuchung in

---

1) Ann. Chem. Pharm. **185**, 138.
2) Ber. Berl. chem. Ges. **17**, 281.
3) Ann. Chem. Pharm. **185**, 141.

oben genannter Richtung auch auf einige andere ungesättigte Verbindungen auszudehnen, nämlich auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit zwei und drei doppelten Kohlenstoffbindungen.

Durch diese vorläufige Mittheilung möchte ich mir das Recht vorbehalten, die erwähnten Studien fortzusetzen.

Kasan, Laboratorium von Al. Saytzeff, April 1885.

Synthese der tertiären gesättigten Alkohole aus den Ketonen;

vorläufige Mittheilung

von

Alexander Saytzeff.

Nachdem das Diäthylcarbinol von G. Wagner und mir[1]), durch Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Ameisensäureäther, synthetisch dargestellt war und besonders von G. Wagner[2]) in seiner Arbeit über die Synthese secundärer Alkohole durch Einwirkung gesättigter zinkorganischer Verbindungen auf Aldehyde näher untersucht war, konnte man naturgemäss erwarten, dass auch die Ketone, gleich den Aldehyden, mit den gesättigten Zinkalkylen sich vereinigen und zinkorganische Sauerstoffverbindungen bilden, die nach Zersetzung durch Wasser tertiäre Alkohole geben werden:

$$\begin{array}{c}R\\|\\CO\\|\\R\end{array} + \left.\begin{array}{c}R\\R\end{array}\right\}Zn = R\text{—}\begin{array}{c}R\\|\\CO\,ZnR\\|\\R\end{array};$$

$$R\text{—}\begin{array}{c}R\\|\\C\\|\\R\end{array}.OZnR + 2H_2O = R\text{—}\begin{array}{c}R\\|\\C\\|\\R\end{array}.OH + R.H + Zn(OH)_2.$$

In der Literatur finden sich jedoch Angaben, welche der gehegten Vermuthung widersprechen. Die Unter-

---

1) Ann. Chem. Pharm. 175, 351.

2) G. Wagner, „Synthese der secundären Alkohole und ihre Oxydation.“ Dissertation in russischer Sprache. Petersburg 1885.

suchungen von F. Beilstein u. R. Rieth[1]) über Aceton, die durch Arbeiten von A. Butlerow[2]) und D. Pawlow[3]) bestätigt sind, und ausserdem die Untersuchungen von D. Pawlow[4]) über Methyläthylketon, Methylisopropylketon nnd Methylisobutylketon haben gezeigt, dass die Ketone den Zinkalkylen das Wasser abgeben und Condensationsprodukte liefern.

Betrachtet man die Constitution der untersuchten Ketone, so kann man zur Vermuthung kommen, dass die eben erwähnte Abweichung in dem Verhalten der Ketone zu den Zinkalkylen davon abhänge, dass alle bis jetzt untersuchten Ketone in ihrer Zusammensetzung neben Carbonyl das Radical Methyl enthalten und folglich eine solche Constitution besitzen, welche ihnen im Allgemeinen die Fähigkeit giebt, bei der Einwirkung von wasserentziehenden Stoffen Wasser zu verlieren und Condensationsprodukte zu liefern.

Die ausgesprochene Voraussetzung liess es wünschenswerth erscheinen, die Untersuchung in der angezeigten Richtung mit Ketonen, welche kein Methyl in Zusammenhang mit Carbonyl enthalten, vorzunehmen.

Bis jetzt habe ich mit A. Tschebotarew und Fürst S. Barataew das Verhalten des Dipropylketons (Butyron) und des Diäthylketons (Propion) zu Jodäthyl und Zink und mit A. Gortalow das Verhalten des Butyrons zu Jodmethyl und Zink untersucht. In allen drei Fällen erhielten wir die Verbindung des Ketons mit Zinkalkyl und, nach Zersetzung des Produktes mit Wasser, die entsprechenden tertiären Alkohole: Aethyldipropyl-, Triäthyl- und Methyldipropylcarbinol.

Die Einzelnheiten dieser Untersuchungen werden wir nach Abschluss noch anderer, in derselben Richtung unternommener Arbeiten mittheilen.

Kasan, im April 1885.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 126, 245.
[2]) Zeitschr. Chem. 1864, S. 385.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 188, 130 u. 133.
[4]) Das. 188, 136.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

22. Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen;

von

J. Kanonnikoff.

Gladstone's, Landolt's, Brühl's u. A. Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen haben der Wissenschaft ein ganz neues Gebiet von grosser Bedeutung eröffnet. Um so wichtiger und nothwendiger erscheint uns eine weitere Bearbeitung und Prüfung der von diesen Forschern erhaltenen Resultate, und dies soll eben die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sein.

Wenden wir uns zunächst zur Erörterung der Frage, welchen Einfluss der Aggregatzustand eines Körpers auf dessen Lichtbrechungsvermögen im Allgemeinen und der Uebergang in den gelösten Zustand im Besonderen hat. Für die Beantwortung der ersten Hälfte derselben giebt es in der betreffenden Literatur schon Material genug, und brauchte dasselbe nur gesammelt und geordnet zu werden; die Lösung der anderen hingegen erforderte neue Untersuchungen, die von mir zu diesem Zwecke ausgeführt wurden.

Bei der Bestimmung des Brechungsexponenten und der Dichtigkeit wich ich in meinen Arbeiten von der gewöhnlichen Methode nicht ab.

Zur Bestimmung der Brechungsexponenten bediente ich mich des Spectrogoniometers von Fuess in Berlin; ich kann nicht umhin, dasselbe seiner Bequemlichkeit und Genauigkeit halber ganz besonders zu empfehlen. Der Kreis meines Apparates war mit Theilungen versehen, welche die Winkel mit einer Genauigkeit bis zu 15″ zu bestimmen gestatteten, wodurch es möglich wurde, dieselbe bei dem Brechungsexponenten bis zu einer Einheit der vierten Decimalziffer zu bringen. Ueberdies wurde jede Beobachtung

(für die Linien C, D und F) mehrere Male wiederholt, und die Mittelzahl derselben genommen, so dass, wie ich glaube, die Genauigkeit meiner Bestimmungen die oben erwähnte übertrifft. Der Brechungsexponent für den unendlichen Strahl wurde aus den Brechungsexponenten der Linien α und β berechnet.

Die Dichtigkeit wurde mittelst Sprengel's Pyknometer bei derselben Temperatur, wie der Brechungsexponent, bestimmt. Ein jeder Versuch wurde wiederholt, in Folge dessen die Grössen, für d mit einer Genauigkeit von 4—5 Einheiten der 5. Decimalziffer erhalten wurden. Die gefundenen Grössen wurden auf das Wasser bei 20°, bezogen auf 4°, berechnet nach der Formel:

$$D^t_{4^0} = \frac{m}{w}(1 + [T - t]\,0{,}000025)\,(Q - \lambda) + \lambda.$$ [1]

Q nahm ich aus Rosetti's Tabellen; $\lambda = 0{,}0012$.

Um den Procentgehalt zu bestimmen, schüttete ich in einen kleinen Probirkolben mit eingeriebenem Stöpsel eine gewisse Quantität der gewogenen Substanz und goss dann die zur Auflösung derselben nöthige Menge des Lösungsmittels hinein, die dann durch abermaliges Abwägen bestimmt wurde. Mit jeder Substanz wurde nur dann experimentirt, wenn ihre Reinheit festgestellt worden war. Die von mir durch diese Versuche erhaltenen Resultate wird man in den am Schluss mitgetheilten Tabellen I—III verzeichnet finden. In den Tabellen IV—VIII führe ich die Beobachtungen an, die ich in der betreffenden Literatur gefunden und hinsichtlich derer ich mich genöthigt sehe, einige Worte zu sagen.

Für die Gase schöpfte ich die Thatsachen aus Mascart's[2]) Beobachtungen. Ursprünglich waren sie für die Linie D gemacht, sind aber von mir mit dem molecularen, für den unendlichen Strahl berechneten Lichtbrechungsvermögen verglichen worden, was weit richtiger ist, da die Dispersion dieser Körper eine sehr geringe ist, wie es fol-

---

[1]) H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Verbindungen, S. 138.

[2]) Ann. de l'école normale 1877 [2] 6, 9; Compt. rend. 86, 1182.

gende, von mir nach Ketteler's Beobachtungen[1]) berechneten Beispiele zeigen. Ketteler fand:

	n_{Li}	n_{Tl}
1) CO_2 =	1,00044768	1,00045072
2) SO_2 =	1,00068155	1,00069021
3) N =	1,00029370	1,00029570

woraus folgt:

	$\frac{n_{Li}-1}{d}$	$p\frac{n_{Li}-1}{d}$	$\frac{n_{Tl}-1}{d}$	$p\frac{n_{Tl}-1}{d}$
1) CO_2 =	0,2272	10,00	0,2287	10,06
2) SO_2 =	0,2380	15,29	0,2408	15,41
3) N =	0,2342	3,28	0,2350	3,29

woraus hervorgeht, dass ungeachtet der bedeutenden Differenz in der Wellenlänge, welche für $\lambda_{Li} = 6,706$ und für $\lambda_{Tl} = 5,3495$ ist, das Ergebniss der Berechnung des Lichtbrechungsvermögens beider Strahlen dasselbe ist, da von irgend einer Bedeutung des zwischen ihnen gefundenen Unterschiedes, in maximo = 0,1, nicht die Rede sein kann.

Um das specifische Lichtbrechungsvermögen gasartiger Körper zu bestimmen, wurde die theoretische Dampfdichte derselben genommen, auf's Neue in Bezug auf das Wasser bei 20° und 4° berechnet, und, da einige von Mascart's Beobachtungen bei 12° ausgeführt waren, so wurde die gefundene Grösse für die Dichtigkeit auch noch auf diese Temperatur reducirt.

Bei der Bestimmung des specifischen Lichtbrechungsvermögens der festen krystallinischen Körper wurde die Grösse des mittleren Brechungsexponenten oder des der Hauptaxe entsprechenden genommen, folglich für die dreiaxigen Krystalle β, für die zweiaxigen ω.

Die in den Tabellen enthaltenen Resultate der Beobachtungen erlauben einige Schlüsse bezüglich des Lichtbrechungsvermögens chemischer Verbindungen zu ziehen. Obenan steht hier der Einfluss des Aggregatzustandes, der Temperatur und der chemischen Constitution der Substanz. Zu diesen wenden wir uns denn auch zuerst, um später zu

[1]) Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865.

den Schlüssen über die chemische Constitution der Körper überzugehen, zu denen uns das Studium des Lichtbrechungsvermögens gewisser Substanzen führt.

1) Ueber den Einfluss des Aggregatzustandes auf das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen.

Beginnen wir mit den Gasen. — In den folgenden Tabellen sind unter I und II die Grössen des specifischen und molecularen Lichtbrechungsvermögens einiger Substanzen im Gas- und Dampfzustande, unter III und IV das specifische und moleculare Refractionsvermögen derselben im flüssigen Zustande, und unter V die auf Grund ihrer Formeln berechneten theoretischen Grössen verzeichnet.

	I.	II.	III.	IV.	V.	
1. Essigaldehyd, C_2H_4O	0,4280	18,83	0,4132	18,18	18,17	Landolt
2. Aethyläther, $C_4H_{10}O$	0,4842	35,82	0,4802	35,53	35,05	„
3. Aethylalkohol, C_2H_6O	0,4465	20,52	0,4415	20,31	20,17	„
4. Aceton, C_3H_6O	0,4400	25,52	0,4405	25,55	25,61	„
5. Ameisensaur. Aethyl, $C_3H_6O_2$	0,3736	28,05	0,3866	28,61	28,32	„
6. Chloroform, $CHCl_3$	0,2849	34,04	0,2899	34,64	34,74	Kanonnikoff
7. Amylen, C_5H_{10}	0,5616	39,31	0,5613	39,29	39,20	Brühl
8. Schwefl. Säure, SO_2	0,2455	15,71	0,2393	15,32	—	Ketteler
9. Wasser, H_2O	0,3194	5,75	0,3245	5,84	5,87	Landolt
10. Schwefelkohlenstoff, CS_2	0,4536	34,47	0,4517	34,33	—	Haagen

Diese Beispiele beweisen mit völliger Klarheit, dass bei dem Uebergang aus dem flüssigen in den Gaszustand das Lichtbrechungsvermögen der Substanzen keine Veränderung erleidet.

Zu demselben Resultate gelangen wir, wenn wir mit solchen Gasen experimentiren, deren Lichtbrechungsvermögen für ihren Flüssigkeitszustand zwar noch unbekannt ist, deren moleculares Refractionsvermögen wir jedoch mit derjenigen theoretischen Grösse vergleichen, welche aus der gegebenen Formel mittelst der Refractionsäquivalente der Elemente berechnet wird. In vorliegender Tabelle bezeichnen wir

unter I das specifische, unter II das moleculare Refractionsvermögen der Substanz im Gas- oder Dampfzustande, unter III die theoretische Grösse desselben.

	I.	II.	III.
1. Sumpfgas, CH_4	0,6475	10,36	10,02
2. Methyläther, C_2H_6O	0,4439	20,42	20,17
3. Pentan, C_5H_{12}	0,5516	39,71	39,78
4. Propylen, C_3H_6	0,6185	25,90	22,80
5. Aethylen, C_2H_4	0,6000	16,80	16,88
6. Chlor, Cl	0,2536	9,00	9,53
7. Chlorwasserstoff, ClH	0,2851	10,41	10,82
8. Ammoniak, NH_3	0,5174	8,79	9,22

Wir ersehen daraus, dass das Refractionsvermögen flüssiger Körper bei dem Uebergang in den Dampfzustand keine Veränderung erleidet, und dass folglich auf dieselben in vollem Maasse diejenigen Resultate hinsichtlich der Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der chemischen Constitution der Körper Anwendung finden können, zu denen das Studium des Refractionsvermögens flüssiger Körper führt.

Was das Lichtbrechungsvermögen fester Körper betrifft, so haben wir es hier mit einem reichhaltigen Material zu thun, welches aber in den Arbeiten verschiedener Forscher zerstreut ist, die überdies Zwecke anderer Art, hauptsächlich krystallographische, verfolgten. In den weiter unten angeführten Tabellen sind alle Beobachtungen verzeichnet, die ich in der betreffenden Literatur auffinden konnte und mit deren Hülfe ich das specifische und moleculare Refractionsvermögen fester Körper bestimmte. Zur Interpretation dieses Materials muss jedoch von verschiedenen Standpunkten ausgegangen werden.

Was erstens die Bestimmung des Refractionsvermögens eines und desselben Körpers im festen und flüssigen Zustande betrifft, so ist hierüber noch wenig festgestellt; doch erhellt schon aus diesem Wenigen, dass bei dem Uebergang aus einem Zustande in den anderen hierin keine Veränderung vor sich geht. So haben wir für das Eis:

$$\frac{n_\alpha - 1}{d} = 0{,}3337 \quad \text{und} \quad P\frac{n_\alpha - 1}{d} = 6{,}00 \text{ (Reusch);}$$

für das Wasser: 0,3313 und 5,95. Entsprechende Resultate liefern nach Damien der feste und flüssige Phosphor.

Phosphor im festen Zustande:

$$\frac{A-1}{d} = 0{,}5617 \quad \text{und} \quad P\frac{A-1}{d} = 17{,}41.$$

Phosphor im flüssigen Zustande:

$$\frac{A-1}{d} = 0{,}5617 \quad \text{und} \quad P\frac{A-1}{d} = 17{,}41.$$

Wie ersichtlich, haben wir hier vollkommene Uebereinstimmung.

Zu demselben Resultate führt die Vergleichung des molecularen, für den festen Aggregatzustand bestimmten, Refractionsvermögens dieser oder jener Substanz mit dessen theoretischer, aus der Formel mittelst der Refractionsäquivalente berechneten Grösse.

So haben wir für:

Citronensäure, $C_6H_8O_7 . H_2O$	$\frac{A-1}{d} = 0{,}3132$, $P\frac{A-1}{d} = 65{,}77$; theor. Grösse = 66,06 (Schrauf).
Diamant, C	$\frac{A-1}{d} = 0{,}4077$, $P\frac{A-1}{d} = 4{,}89$; theor. Grösse = 4,86 (Schrauf).
Asparagin, $C_4H_8N_2O_3 . H_2O$	$\frac{A-1}{d} = 0{,}3672$, $P\frac{A-1}{d} = 55{,}08$; theor. Grösse = 55,04 (Groth).
Rhombischer Schwefel, S	$\frac{A-1}{d} = 0{,}4695$, $P\frac{A-1}{d} = 15{,}02$; theor. Grösse = 15,09 (Schrauf).
Weinsteinsäure, $C_4H_6O_6$	$\frac{n_D-1}{d} = 0{,}3052$, $P\frac{n_D-1}{d} = 45{,}78$; theor. Grösse = 45,80 (Kohlrausch).
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\frac{n_{Li}-1}{d} = 0{,}3537$, $p\frac{n_{Li}-1}{d} = 120{,}94$; theor. Grösse = 120,60 (Calderon).

Zahlreiche, diese Beobachtungen vollkommen beweisende Beispiele liefern uns die Verbindungen anderer Elemente, die sogenannten anorganischen Substanzen; ehe wir jedoch zu denselben übergehen, müssen wir die Frage in Betracht ziehen, welchen Einfluss auf das Lichtbrechungsvermögen

verschiedener Stoffe deren Vermischung mit anderen, resp. die Auflösung eines Körpers durch einen anderen, ausübt.

Was die Lösungen gasartiger Körper betrifft, so besitzen wir darüber leider keine Beobachtungen; um so zahlreicher sind dagegen die Beobachtungen über die Lösungen von flüssigen und festen Stoffen in Flüssigkeiten. Was die ersteren, mit denen wir beginnen, angeht, so verdanken wir die meisten Forschungen hierüber Landolt, obgleich sich sehr werthvolle Beispiele auch in den Arbeiten anderer Forscher finden lassen.

Alle Diejenigen, welche sich mit dieser Frage beschäftigten, gingen von dem Satze aus, dass das Refractionsvermögen einer Mischung von zwei Flüssigkeiten gleich der Summe des Brechungsvermögens beider Bestandtheile sei, dass also das Biot-Arago'sche Gesetz sich ebensowohl auf die Mischung von Flüssigkeiten, wie auf die von Gasen beziehe. Ist demnach das Brechungsvermögen der Mischung und eines der Bestandtheile bekannt, sowie auch der Procentgehalt des letzteren, so lässt sich das Brechungsvermögen des anderen berechnen, da:

$$P\frac{N-1}{D} = p\frac{n-1}{d} + p_1\frac{n_1-1}{d_1}$$

und

$$\frac{n-1}{d} = \frac{P\frac{N-1}{D} - p_1\frac{n_1-1}{d_1}}{p}.$$

Nach dieser Formel und auf Grund von Landolt's Untersuchungen über verschiedene Lösungen von Essigsäure berechnete ich das moleculare Refractionsvermögen derselben und erhielt aus einer Lösung, enthaltend:

89,56 %	$C_2H_4O_2$	$P\frac{n_\alpha-1}{d} = 21,24$
60,66 „	$C_2H_4O_2$	$P\frac{n_\alpha-1}{d} = 21,29$
30,82 „	$C_2H_4O_2$	$P\frac{n_\alpha-1}{d} = 21,39$
10,38 „	$C_2H_4O_2$	$P\frac{n_\alpha-1}{d} = 21,49$

Die theoretische Grösse des für die Essigsäure berechneten Lichtbrechungsvermögens $R_a = 21{,}4$ stimmt mit den aus den Lösungen gefundenen vollkommen überein; wenigstens ist der Unterschied so gering, dass er nicht in Betracht gezogen zu werden verdient.

Gleiche Resultate erhalten wir bei den wässrigen Lösungen der Propion-, Butter- und Valeriansäuren. In allen diesen Fällen stimmen die nach der angeführten Formel von Biot u. Arago berechneten Grössen für das Lichtbrechungsvermögen genannter Verbindungen vollkommen mit den theoretischen, aus den chemischen Formeln. dieser Substanzen berechneten überein.

Aehnliche Resultate liefern die Lösungen auch anderer Flüssigkeiten, wie z. B. Alkohol in Wasser (Landolt, Deville), Alkohol in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform in Weingeist (v. d. Willigen) u. s. w.

Aus dem Gesagten erhellt, dass die Auflösung eines Körpers in einem anderen oder, was dasselbe ist, dessen Vermischung mit einem anderen auf sein Refractionsvermögen keinen bemerkbaren Einfluss hat. Zu eben demselben Schlusse gelangen wir, wenn wir die Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten auf ihr Lichtbrechungsvermögen hin prüfen. Doch ist diese Frage noch nicht hinreichend beleuchtet worden und erfordert daher nähere Betrachtung. Die Lösung derselben kann von mehreren Seiten aus geschehen: erstens durch die Bestimmung des specifischen Refractionsvermögens der gelösten Substanz aus mehr oder minder gesättigten Lösungen; zweitens durch Vergleichung des molecularen Brechungsvermögens des gelösten Körpers, wie es sich auf Grund des Refractionsvermögens irgend einer Lösung ergiebt, mit dessen theoretischer Grösse, wie sie sich aus der chemischen Formel mit Hülfe der für im homogenen Zustande befindliche Substanzen gefundenen Refractionsäquivalente berechnen lässt; drittens durch Vergleichung des molecularen Lichtbrechungsvermögens der gegebenen gelösten Substanz mit demjenigen seiner nächsten Derivate, deren Brechungsvermögen im homogenen, festen oder flüssigen Zustande bekannt ist, und endlich durch Vergleichung des Brechungs-

vermögens der gelösten Substanz mit demjenigen desselben Körpers, aber für dessen homogenen, festen oder flüssigen, Zustand gefundenen. In allen diesen Fällen bleiben sich die Resultate gleich: es erleidet durch die Auflösung eines festen Körpers in einem flüssigen dessen specifisches, resp. moleculares Refractionsvermögen keine Veränderung, und lässt sich die Biot-Arago'sche Formel, natürlich in gewissen Grenzen der Genauigkeit, ebensowohl auf die Mischung und Lösung fester Körper in flüssigen, wie auf diejenigen flüssiger und gasartiger Stoffe unter einander anwenden.

Wenden wir uns zu verschiedenartig gesättigten Lösungen. Ausser den von mir speciell zu diesem Zwecke angestellten Versuche giebt es noch in verschiedenen Arbeiten anderer Forscher eine gewisse Anzahl, wenngleich zu anderen Zwecken gemachter, Untersuchungen darüber. So berechnete ich die Zahlenverhältnisse vieler von v. d. Willigen, Obermayer u. A. untersuchten Substanzen (siehe Tabellen).

Aus einer Wasserlösung des Chloralhydrats bestimmte ich u. A. dessen specifisches und moleculares Lichtbrechungsvermögen, welches ich nach der Biot nnd Arago'schen Formel folgendermaassen berechnete:

	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$
Für die Lösung, enthaltend 33,22 %	0,2897	47,94
„ „ „ „ 23,64 „	0,2887	47,78
„ „ „ „ 11,82 „	0,2889	47,81
„ „ „ „ 9,08 „	0,2893	47,89
„ „ „ „ 3,92 „	0,2918	48,29

Die theoretische Grösse des Brechungsvermögens des Chloralhydrats ist $R_A = 47{,}60$. Der Unterschied in den Zahlen, die von den einzelnen Beobachtungen herrühren, übersteigt für das specifische Lichtbrechungsvermögen nicht die dritte Decimalziffer, und beträgt für die moleculare in maximo + 0,51. Diese Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit einander spricht dafür, dass eine Concentration der Lösung auf das Refractionsvermögen der gelösten Substanz keinen besonderen Einfluss hat. Aehnliche Resultate erhalten wir bei dem Rohrzucker, für den ich bei vier verschiedenen Lösungen folgende Werthe erhielt:

	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$p\frac{n_\alpha - 1}{d}$
Eine Lösung, enthaltend 15,00 %	0,3506	119,90
" " " 11,48 "	0,3526	120,95
" " " 8,70 "	0,3524	120,58
" " " 6,42 "	0,3475	118,86

Für den Rohrzucker giebt es auch Beobachtungen von Obermayer, der den Brechungsexponenten und die Dichtigkeit mehrerer Lösungen bestimmte. Auf Grund der von ihm angeführten Zahlen berechnete ich nach der Biot-Arago'schen Formel das specifische und moleculare Lichtbrechungsvermögen des gelösten Zuckers. So erhielt ich:

	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$p\frac{n_\alpha - 1}{d}$
Für eine Lösung, enthaltend 10 %	0,3481	119,25
" " " " 20 "	0,3481	119,25
" " " " 30 "	0,3493	119,46

Diese beiden Reihen von Beobachtungen stimmen miteinander trefflich überein und beweisen, dass ungeachtet des verschiedenen Sättigungsgrades der Lösungen die für dieselben berechneten Grössen des molecularen Lichtbrechungsvermögens einander, sowie auch dem theoretischen Refractionsvermögen des Rohrzuckers, sehr nahe kommen. Letzteres beträgt $R_\alpha = 119,4$, während die Mittelzahl der von Obermayer und mir gewonnenen = 119,60 ist. Ein nur wenig grösserer Unterschied besteht zwischen diesem und dem molecularen Lichtbrechungsvermögen des Rohrzuckers, wie es sich auf Grund von Calderon's Beobachtungen für diesen Stoff im homogenen, festen Zustande ergiebt:

$$\frac{n_{Li} - 1}{d} = 0,3537 \text{ und } p\frac{n_{Li} - 1}{d} = 120,96 \text{ (Calderon)},$$

was annähernd[1]) mit den von Obermayer und mir gefun-

[1]) Eine beinahe vollkommene Uebereinstimmung finden wir für das specifische Lichtbrechungsvermögen, wo der Unterschied nicht 0,005 übersteigt; der etwas grössere, = 1,7, beim molecularen erklärt sich durch das ungemein grosse Moleculargewicht des Rohrzuckers = 342, in Folge dessen geringe Fehler beim Experimentiren durch eine

denen Zahlen übereinstimmt, und beweist, dass der für den verschiedenen Sättigungsgrad gefundene Unterschied in Wirklichkeit so gering ist, dass er bei dem Zweck, den wir verfolgen, ausser Acht gelassen werden kann.

Andere Substanzen liefern ähnliche Resultate. In v. d. Willigen's Arbeiten finden wir zahlreiche Bestimmungen für den Brechungsexponenten und die Dichtigkeit der Lösungen mehrerer Salze, aus denen ich das specifische und moleculare Lichtbrechungsvermögen der gelösten Substanzen berechnete, wobei ich fand, dass ungeachtet des verschiedenen Sättigungsgrades alle Lösungen eines und desselben Körpers für das moleculare Lichtbrechungsvermögen beinahe vollkommen übereinstimmende Zahlen geben. So giebt eine Lösung von NO_3Na:

	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$p\frac{n_\alpha - 1}{d}$
Enthaltend 44,35 %	0,2203	18,72
„ 16,86 „	0,2184	18,56

Für eine Lösung, enthaltend 18,04 %, bestimmte ich $p\frac{n_\alpha - 1}{d} = 18,76$.

Für Chlorcalcium finden wir:

	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$p\frac{n_\alpha - 1}{d}$
40,64 %	0,2906	32,25
16,75 „	0,2952	32,75

Für Chlorzink:

35,98 %	0,2323	31,59
23,60 „	0,2281	31,02

Für kohlensaures Natron fand ich:

6,29 %	0,2105	22,31
12,26 „	0,2150	22,79

Aehnliche Resultate erhielt ich bei der Berechnung von Damien's Beobachtungen über den Brechungsexponenten der Wasserlösungen von Jodkalium. Für die Lösung,

---

grosse Zahl multiplicirt werden und dadurch das Resultat beeinflussen. Wenn wir uns dieses Umstandes erinnern, so werden wir auch hier Uebereinstimmung der Zahlen anerkennen müssen.

	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$
enthaltend 55,12 %	0,20167	33,47
„ 18,70 „	0,20136	33,42

Zu gleichen Schlüssen führen Forster's[1]) Beobachtungen; so fand er für:

	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$
1) BrNa aus einer Lösung von 23,61 %	0,2128	21,92
„ „ „ „ „ 12,04 „	0,2075	21,37
2) SO_4Mg „ „ „ „ 10,79 „	0,2073	24,80

Für letzteres erhielt ich aus einer 18,97proc. Lösung: $P\frac{n_a - 1}{d} = 23{,}88$.

3) NO_3Ag aus einer Lösung von 57,87 %	0,1616	27,47

Ich erhielt für diese Substanz aus einer 13,51proc. Lösung: $P\frac{n_\alpha - 1}{d} = 27{,}06$.

Aehnliche Resultate erhielten Bedson und Williams[2]) bei ihren Untersuchungen über Weingeistlösungen von Phenol:

	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$
Eine Lösung, enthaltend 20,64 %	0,4828	45,38
„ „ „ 48,85 „	0,4799	45,11

Aehnliches erhielt ich bei meinen Untersuchungen über die Wasserlösungen von China- und Itakonsäure; für erstere fand ich aus einer 17,95proc. Lösung: $\frac{A-1}{d} = 0{,}3465$ und $P\frac{A-1}{d} = 66{,}52$; aus einer 9,98proc. Lösung: $\frac{A-1}{d} = 0{,}3475$ und $p\frac{A-1}{d} = 66{,}72$; für Itakonsäure:

aus einer Lösung, enthaltend 4,18 %	0,3404	44,25
„ „ „ „ 2,62 „	0,3435	44,65

Alle diese Facta zeugen hinlänglich dafür, dass der Sättigungsgrad der Lösung keinen merklichen Einfluss auf

---

[1]) Beiblätter zu Wied. Ann. 5, 657 (1881).
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1881, S. 2551.

das moleculare Refractionsvermögen der gelösten Substanz hat, und dass verschiedenartig gesättigte Lösungen für dasselbe entweder gleiche oder doch so wenig von einander abweichende Grössen geben, dass unser Urtheil über das gegenseitige Verhältniss des Lichtbrechungsvermögens und der chemischen Constitution der Körper dadurch nicht beeinflusst wird.

Wir gelangen zu eben demselben Schlusse, wenn wir das moleculare Lichtbrechungsvermögen der gelösten Substanz mit einander vergleichen, indem wir es aus dem Refractionsvermögen von dessen Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln vergleichen.

Eine Reihe solcher Versuche wurde von mir für Campher, Naphtalin und Monobromcampher angestellt. Ich fand für folgende Lösungen:

		$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$
Campher in Benzol	32,30 %	0,4810	73,10
Campher in Weingeist	24,33 „	0,4793	72,80
Naphtalin in Benzol	18,77 „	0,5783	74,00
Naphtalin in Weingeist. . . .	5,63 „	0,5781	73,97
Monobromcampher in Benzol .	7,03 „	0,3810	88,70
Monobromcampher in Weingeist	6,09 „	0,3829	88,45

Bedson und Williams erhielten ähnliche Resultate bei ihren Untersuchungen über Lösungen von Phenol in Weingeist und Essigsäure.

	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$
Für die Weingeistlösung erhielten sie im Mittel	0,4882	45,42
„ „ Lösung in Essigsäure	0,4891	45,97

Wie wir sehen, stimmen in allen diesen Fällen die Beobachtungen überein, und ist dieser Umstand für uns sehr wichtig, da er mit besonderer Klarheit beweist, dass weder die Qualität noch die Quantität des Lösungsmittels auf das Lichtbrechungsvermögen der gelösten Substanz irgend einen Einfluss ausübt.

Dasselbe lässt sich sagen, wenn man das specifische und moleculare Refractionsvermögen einer gelösten Substanz mit dem für ihren homogenen Zustand berechneten vergleicht.

Zu diesem Zwecke wurde von mir eine Reihe von Versuchen angestellt, welche obigen Satz vollkommen bestätigten. So fand ich für geschmolzenes Phoron, $C_9H_{14}O$:

$$\frac{A-1}{d} = 0{,}5286 \text{ und } p\frac{A-1}{d} = 72{,}94;$$

indem ich aus dem Lichtbrechungsvermögen seiner Lösung in Benzol die Grösse seines molecularen Lichtbrechungsvermögen berechnete:

$$\frac{A-1}{d} = 0{,}5285 \text{ und } p\frac{A-1}{d} = 72{,}93.$$

Aehnliches für Zimmtalkohol, $C_9H_{10}O$:
Für die geschmolzene Substanz:

$$\frac{n_\alpha-1}{d} = 0{,}5398 \text{ und } P\frac{n_\alpha-1}{d} = 72{,}33;$$

für die Weingeistlösung:

$$\frac{n_\alpha-1}{d} = 0{,}5422 \text{ und } P\frac{n_\alpha-1}{d} = 72{,}64.$$

Für Menthol fand ich aus einer Lösung in Benzol:

$$\frac{A-1}{d} = 0{,}4962 \text{ und } p\frac{A-1}{d} = 77{,}4,$$

während Gladstone für die geschmolzene Substanz:

$$\frac{A-1}{d} = 0{,}4980 \text{ und } p\frac{A-1}{d} = 77{,}6$$

erhielt.

Gleiche Resultate ergeben sich für $(CHO_2)_2Ba$, SO_4K_2. SO_4Mg, SO_4Zn und SO_4Cu, deren moleculares Lichtbrechungsvermögen ich aus ihren wässrigen Lösungen bestimmte, während dasselbe für deren festen Aggregatzustand auf Grund von Beobachtungen anderer Forscher, die den Brechungsexponenten und die Dichtigkeit genannter Verbindungen bestimmten, berechnet werden kann. Die hierauf bezüglichen Facta finden wir in den weiter unten stehenden Tabellen verzeichnet; hier führen wir nur die Grössen für das moleculare Lichtbrechungsvermögen genannter Substanzen an.

	Für die Lösung $p\frac{n_a - 1}{d}$	Für den festen Aggregatzustand $p\frac{n_a - 1}{d}$	
$(CHO_2)_2Ba$	41,06	41,54	(Schrauf)
SO_4K_2	32,29	32,24	(Topsoe)
SO_4Mg	23,88	24,60	do.
SO_4Zn	26,93	26,30	do.
SO_4Cu	57,88	58,81	do.
NaCl	14,60	14,68	(Haagen)

Desgleichen fanden Bedson und Williams für den Borax aus einer Wasserlösung $\frac{A-1}{d} = 0{,}2121$, während sie auf Grund der Beobachtung eines Prismas aus einem Krystall dieser Substanz diese Grösse $= 0{,}2120$ bestimmten. Für Weinsteinsäure fand Gladstone aus einer Lösung $\frac{n_A - 1}{d} = 0{,}3020$ und $p\frac{n_A - 1}{d} = 45{,}3$; aus dem Lichtbrechungsvermögen der krystallinischen Weinsteinsäure erhält man, wie wir schon sahen, $\frac{n_a - 1}{d} = 0{,}3052$ und $P\frac{n_a - 1}{d} = 45{,}78$. Dasselbe für Citronensäure: für die krystallinische Säure erhält man $R_a = 61{,}11$, für die Lösung in Wasser $= 60{,}9$ (Gladstone), während die theoretische Grösse $= 61{,}7$ ist.

Schon die angeführten Beispiele zeugen genügend dafür, dass das Lichtbrechungsvermögen der chemischen Verbindungen durch die Auflösung keine merkliche Veränderung erleidet. Ein eingehenderes Studium des Lichtbrechungsvermögens verschiedener Substanzen, wie es aus deren Lösungen berechnet wird, und dessen Vergleichung mit demjenigen ihrer nächsten, unmittelbaren Derivate, deren moleares und specifisches Refractionsvermögen für den homogenen Zustand derselben bestimmt wurde, lassen in dieser Frage keine Zweifel übrig.

Eine Reihe solcher von mir gemachter Beobachtungen ergaben u. A. Folgendes:

Für die Itakonsäure fand ich aus einer Lösung: $\frac{A-1}{d}$

$= 0,3419$ und $p\frac{A-1}{d} = 44,44$. Die Formel $C_5H_6O_4$ ergiebt $R_A = 44,04$. Die Differenz $= +0,40$ beweist, dass beide Grössen übereinstimmen, nämlich dass für die Itakonsäure das beobachtete moleculare Lichtbrechungsvermögen dem theoretischen gleichkommt. Für den Aethyläther dieser Säure, einen flüssigen Körper, fand ich $p\frac{A-1}{d} = 73,82$ und $\frac{A-1}{d} = 0,3969$. Aus der Formel dieser Substanz ergiebt sich $R_A = 73,80$, eine Grösse, die mit der durch den Versuch erlangten vollkommen übereinstimmt, woraus ersichtlich ist, dass hier das gegenseitige Verhältniss beider Grössen dasselbe ist, wie bei der Itakonsäure.

Aehnliches haben wir für die Mesakonsäure und deren Aether. Für die Säure fand ich aus mehreren Lösungen:

$$\frac{A-1}{d} = 0,3607 \text{ und } p\frac{A-1}{d} = 46,89,$$

während Brühl für ihren Methyl- und Aethyläther nach den von Gladstone erhaltenen Grössen folgende Werthe erhielt:

$$\text{für den Methyläther } P\frac{A-1}{d} = 61,43$$

$$\text{für den Aethyläther } P\frac{A-1}{d} = 76,60.$$

Die theoretischen Grössen des molecularen Lichtbrechungsvermögens dieser Verbindungen sind:

Mesakonsäure	R_A	= 44,04
Mesakonmethyläther . .	R_A	= 58,92
Mesakonäthyläther . . .	R_A	= 73,80

Daraus folgt, dass die Differenz der durch Versuche gefundenen und der theoretisch berechneten Grössen = 2,51 und 2,60 bei den von Natur flüssigen Aethern dieselbe ist, wie bei der Säure, einem in Auflösung befindlichen Körper, wo sie 2,85 beträgt.

Dieselben Resultate erhält man bei der Vergleichung der Citrakonsäure mit ihrem Anhydride, einem flüssigen

Körper. Dieselben sind von mir chemisch untersucht worden und ergaben:

	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
Citrakonsäure	46,68	44,04	+ 2,64
Citrakonsäureanhydrid	40,96	38,75	+ 2,21

Wie wir sehen, ist das Differenzverhältniss zwischen den durch Berechnung und den durch Versuche erhaltenen Grössen für das Lichtbrechungsvermögen der flüssigen und der ihr verwandten gelösten Substanz ein und dasselbe, was nicht der Fall sein könnte, wenn sich mit dem Uebergang in den gelösten Zustand das Refractionsvermögen der letzteren änderte.

Zu demselben Schlusse kommen wir, wenn wir das moleculare Lichtbrechungsvermögen solcher zwei isomeren Verbindungen vergleichen, bei denen für die eine diese Grösse aus dem homogenen flüssigen Zustande, für die andere hingegen aus einer Lösung ermittelt wurde. Die Zahlen könnten in diesem Falle unmöglich übereinstimmen, wenn der Uebergang aus dem homogenen in den gelösten Zustand eine Veränderung in dem Refractionsvermögen der Körper herbeiführen würde; dagegen finden wir u. A. Folgendes: das moleculare Refractionsvermögen der Methacrylsäure ist $R_A =$ 35,07 (Brühl), dasjenige seines Isomeren, der festen Crotonsäure, = 35,7, wie ich es aus ihrer Wasserlösung bestimmte. Desgleichen berechnete ich für den gewöhnlichen Campher $P\frac{A-1}{d} = 72{,}96$, als Mittel der für eine Benzol- und eine Spirituslösung gefundenen Zahlen, während man nach Gladstone's Beobachtungen über ihr flüssiges Isomeres, den Wermuthcampher, $P\frac{A-1}{d} = 72{,}99$ erhält, und die theoretische Grösse $R_A = 72{,}60$ ist.

Noch mehrere andere Beispiele könnten angeführt werden, doch lassen, wie ich meine, auch schon diese mit genügender Sicherheit erkennen, dass das Lichtbrechungsvermögen fester Körper durch Auflösung derselben keine Veränderung erleidet und aus den Lösungen nach der Formel von Biot und Arago berechnet werden kann. Noch einen

neuen, indirecten, aber sehr wichtigen und überzeugenden Beweis werden wir sogleich anführen.

Die Untersuchungen über das Refractionsvermögen verschiedener Substanzen in ihrem Auflösungszustande haben das Gebiet des Studiums der Beziehung zwischen dieser Eigenschaft und der chemischen Constitution der Körper bedeutend dadurch erweitert, dass in das Bereich der Beobachtung Stoffe gezogen worden sind, welche aus Elementen bestehen, die keine flüssigen Verbindungen geben. Von Gladstone und später von mir ist das Lichtbrechungsvermögen einer grossen Anzahl verschiedener Substanzen bestimmt worden, was uns die Möglichkeit gab, die Refractionsäquivalente vieler Elemente zu berechnen, indem von der gefundenen Zahl für das moleculare Lichtbrechungsvermögen der gegebenen chemischen Verbindung die Summe der bekannten Refractionsäquivalente der übrigen Elemente nur abgezogen zu werden brauchte. Auf diese Weise fand Gladstone für verschiedene Elemente für die Linie *A* des Sonnenspectrums folgende Grössen:

Al	8,4	Di	16,0	Ca	10,4
Ba	15,8	Fe	12,0	Co	10,8
Be	5,7	Fe	20,1	Si	7,5
Bo	4,0	Au	24,0	Li	3,8
Vd	25,3	Cd	13,6	Mg	7,0
Bi	39,2	K	8,1	Mn	12,2
Cu	11,6	As	15,4	Mn	26,2
Na	4,8	Rb	14,0	Ur	21,6
Ni	10,4	Pb	24,8	Cr	15,9
Sn	27,0	Ag	13,5	Cr	23,0
Pd	22,2	Sr	13,6	Cs	13,7
Pt	26,0	Sb	24,5	Ce	13,6
Rh	24,2	Tl	21,6	Zn	10,2
Hg	21,8	Ti	25,5	Zr	22,3

Diese Zahlen bedürfen der Prüfung und Bestätigung um so mehr, als die Grössen der Refractionsäquivalente der mehrwerthigen Elemente verschieden sind, wie z. B. bei C und N, je nach der Art, wie sie mit anderen Elementen verbunden sind, ein Umstand, den Gladstone ausser Acht gelassen hatte. Solche Prüfungen sind von mir vorgenommen

und bis jetzt für die Refractionsäquivalente der Elemente der I. und II. Gruppe des periodischen Systems ausgeführt worden. Näheres über die von mir erhaltenen Resultate weiter unten; vorläufig nur die Tabelle der Lichtbrechungsäquivalente der Elemente, die ich untersucht habe.

		R_α	R_A
1.	Lithium	3,16	3,00
2.	Natrium	4,22	4,00
3.	Kalium	7,75	7,40
4.	Kupfer	—	11,30
5.	Rubidium	12,04	11,60
6.	Silber	13,05	12,53
7.	Cäsium	19,55	18,70
8.	Magnesium	7,03	6,47
9.	Calcium	9,82	9,05
10.	Zink	9,80	9,40
11.	Strontium	11,61	11,25
12.	Cadmium	13,03	12,66
13.	Barium	15,84	15,28
14.	Quecksilber	19,20	17,90

Von hohem Interesse erscheint jetzt die Frage, inwiefern diese Grössen der Refractionsäquivalente im Allgemeinen genommen werden können: ob sie sich nur auf das moleculare Lichtbrechungsvermögen gelöster Substanzen beziehen, oder auch auf den homogenen Zustand der Körper Anwendung finden können. Auf Grund alles oben Gesagten könnte unsere Antwort auf letzteres schon a priori bejahend ausfallen; ausserdem aber lässt die Vergleichung des für den homogenen krystallinischen Zustand bestimmten molecularen Lichtbrechungsvermögens einiger Körper mit den mittelst der von mir für gelöste Substanzen gefundenen Refractionsäquivalente berechneten Grössen in dieser Hinsicht keinen Zweifel übrig.

Mich auf die Beobachtungen verschiedener Forscher stützend, berechnete ich das moleculare Refractionsvermögen vieler krystallinischer Substanzen, und ist in folgender Tabelle eine Parallele zwischen diesem und dem nach den Formeln mittelst der erwähnten, von mir für Lösungen bestimmten Refractionsäquivalente gefundenen gezogen. Die

erste Columne weist auf das moleculare Lichtbrechungsvermögen der krystallinischen Substanzen, die zweite auf dessen theoretische Grössen hin.

			$p\frac{n_a-1}{d}$	R_A
1.	Gyps	$CaSO_4 . 2H_2O$	38,54	38,53
2.	Schwerspath	$BaSO_4$	32,91	32,81
3.	Cölestin	$SrSO_4$	28,76	28,60
4.	Kaliumsulfat	K_2SO_4	32,34	32,50
5.	Magnesiumsulfat	$MgSO_4$	24,60	23,85
6.	Zinksulfat	$ZnSO_4$	26,30	26,84
7.	Arragonit	$CaCO_3$	23,10	23,33
8.	"	$CaCO_3$	24,10	23,33
9.	Essigsaures Magnesium	$Mg(C_2H_3O_2)_2 . 4H_2O$	71,81	71,05
10.	Das Doppelsalz:	$K_2SO_4 . CuSO_4 . 6H_2O$	96,66	96,75
11.	" "	$Am_2SO_4 . ZnSO_4 . 6H_2O$	102,21	101,74
12.	" "	$K_2SO_4 . ZnSO_4 . 6H_2O$	94,53	95,34
13.	" "	$Am_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$	97,60	98,75
14.	" "	$K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$	92,35	92,46
15.	Seignette-Salz	$KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$	79,12	78,87
16.	Ameisensaures Sr	$Sr(CHO_2)_2 . 2H_2O$	49,01	48,60
17.	Kupfersulfat	$CuSO_4 . 5H_2O$	58,81	57,96

Interessant sind in dieser Hinsicht Damien's Untersuchungen über Calciumnitrat. Er bestimmte die Dichtigkeit und den Brechungsexponenten einer Verbindung dieser Substanz mit Krystallwasser, $(NO_3)_2Ca . 4H_2O$; ihre krystallinische Structur nur bei niedriger Temperatur bewahrend, schmilzt diese Verbindung schon bei der gewöhnlichen in ihrem Krystallwasser und wurde in diesem Zustande von Damien untersucht. Das Ergebniss war für $\frac{n_a-1}{d} = 0,2635$, folglich für $P\frac{n_a-1}{d} = 62,81$. Berechnet man nun, nach erwähntem Principe, die theoretische Grösse des molecularen Lichtbrechungsvermögens, so erhält man 61,80, in Uebereinstimmung mit der aus dem Versuch erhaltenen.

Alle diese Thatsachen drängen uns schliesslich die Ueberzeugung auf, dass der Uebergang einer chemischen Verbindung aus einem Aggregatzustand in einen anderen keine Veränderung in deren Lichtbrechungsvermögen herbei-

führt, und dass folglich das moleculare Refractionsvermögen einer gegebenen Substanz eine Constante ist, die nur von der Anzahl der sie bildenden Elemente und von der Art, wie dieselben mit einander verbunden sind — einfach, wie in den Haloïdsäuren und den Kohlenwasserstoffen, $C_n H_{2n+2}$, oder mehrfach, wie in den ungesättigten organischen Verbindungen — abhängt.

A. Eigene

Tafel I. Experimentelle Werthe

	Formel.	P	Lösungsmittel.	%	t°
1. Oxalsäure	$C_2H_2O_4 . 2H_2O$	126	Wasser	7,41	21.1
2. Chloralhydrat I. . . .	$C_2H_3Cl_3O_2$	165,5	—	33,22	20.9
„ II. . . .	—	—	—	22,64	19.8
„ III. . . .	—	—	—	11,82	20.9
„ IV. . . .	—	—	—	9,08	21,3
„ V. . . .	—	—	—	3,92	21.7
3. Acetamid	C_2H_5NO	59	—	34,17	25,2
4. Dimethylsulfon . . .	$C_2H_6SO_2$	94	—	2,46	25.8
5. HCl-Aethylamin . . .	C_2H_8ClN	81,5	—	11,26	24.2
6. Crotonsäure	$C_4H_6O_2$	86	—	4,12	25.2
7. Diäthylsulfon	$C_4H_{10}SO_2$	122	—	4,24	24,2
8. Maleïnsäure	$C_4H_4O_4$	116	—	6,86	28,8
9. Fumarsaures Natron .	$C_4H_2Na_2O_4$	160	—	7,57	28.2
10. Diglycolsäure	$C_4H_6O_5$	134	—	14,01	20.0
11. Erythrit	$C_4H_{10}O_4$	122	Wasser	14,25	19,5
12. Brenzschleimsäure . .	$C_5H_4O_3$	112	—	2,19	25.8
13. Citraconsäure	$C_5H_6O_4$	130	—	7,07	27,7
14. Mesaconsäure	$C_5H_6O_4$	130	—	3,69	28.4
15. Itaconsäure I. . . .	$C_5H_6O_4$	130	—	4,18	23.8
„ II. . . .	—	—	—	2,62	24.6
16. Pikrinsäure	$C_6H_3N_3O_7$	229	Benzol	1,74	22.0
17. Quercit I.	$C_6H_{12}O_5$	164	Wasser	7,66	19.3
„ II.	—	—	—	5,56	22,1
18. Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	122	Benzol	6,05	19.6
19. Chinasäure I.	$C_7H_{12}O_6$	192	Wasser	17,95	19.2
„ II.	—	—	—	9,98	21,5
20. Diallyloxalsäure . . .	$C_8H_{12}O_3$	156	Benzol	7,08	18.6
21. Zimmtalkohol	$C_9H_{10}O$	134	Weingeist	9,20	25,0
22. Phoron	$C_9H_{14}O$	138	Benzol	14,49	19.5
23. Naphtalin I.	$C_{10}H_8$	128	Weingeist	6,66	17,5
„ II.	—	—	—	6,31	18.8
„ III.	—	—	Weingeist	5,63	22.8
„ IV.	—	—	Benzol	18,77	19.1
24. Dichlornaphtalin . . .	$C_{10}H_6Cl_2$	197	—	14,75	24.2
25. Nitronaphtalin	$C_{10}H_7NO_2$	173	—	12,01	21.5
26. α-Naphtol	$C_{10}H_8O$	144	Weingeist	8,60	21,0
27. β-Naphtol	$C_{10}H_8O$	144	—	11,18	21,2
28. Naphtalintetrachlorid .	$C_{10}H_8Cl_4$	270	$CHCl_3$	2,39	23,2

Beobachtungen.

les Brechungsvermögens für Lösungen.

d_4	n_α	n_D	n_β	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$
1.02296	1,337000	1,339030	1,343220	1,329460	0,32531	0,32943	0,32206
1.17038	1,374710	1,376806	1,381657	1,366285	0,36333	0,32016	0,31296
1.11428	1,360870	1,362812	1,367719	1,352564	0,35821	0,32385	0,31640
1.05552	1,345880	1,347937	1,352312	1,338080	0,33640	0,32768	0,32029
1.04018	1,341781	1,343625	1,348000	1,344216	0,32526	0,32857	0,32130
1.01522	1,335551	1,337454	1,341654	1,328130	0,32453	0,33052	0,32321
1.01507	1,369937	1,372084	1,377219	1,361106	0,38085	0,36337	0,35400
1.00243	1,333060	1,334843	1,339125	1,325705	0,31720	0,33225	0,32491
1.01585	1,349687	1,351656	1,356187	1,341804	0,33995	0,34423	0,33647
1.00142	1,336406	1,338219	1,342752	1,328716	0,33190	0,33592	0,32824
1.00318	1,335453	1,337300	1,341603	1,327985	0,32170	0,33438	0,32694
.01910	1,339094	1,341062	1,345515	1,331807	0,33583	0,33273	0,32509
.04642	1,344331	1,346375	1,350770	1,336480	0,33853	0,32905	0,32155
.04871	1,346190	1,348190	1,352690	1,338580	0,33370	0,33022	0,32285
.04154	1,350540	1,352470	1,356810	1,342940	0,32790	0,33655	0,32926
.00367	1,334000	1,335853	1,340303	1,326356	0,32985	0,33277	0,32516
.01631	1,340091	1,341877	1,346531	1,332280	0,33782	0,33463	0,32694
.00717	1,335666	1,337500	1,341844	1,328174	0,32311	0,33327	0,32583
.00985	1,336156	1,338125	1,342576	1,328370	0,33577	0,33287	0,32516
.00563	1,334219	1,336094	1,340424	1,326825	0,32438	0,33234	0,32499
8476	1,496413	1,501103	1,512978	1,476323	0,86637	0,56107	0,53836
02648	1,343160	1,345030	1,349190	1,335850	0,31540	0,33430	0,32718
01816	1,339740	1,341590	1,345800	1,332390	0,31730	0,33368	0,32646
89290	1,499170	1,503970	1,516270	1,478430	0,89450	0,55904	0,53581
06986	1,359310	1,361310	1,365840	1,351400	0,34152	0,33584	0,32845
03592	1,346290	1,348190	1,352530	1,338540	0,33002	0,33428	0,32680
88980	1,494827	1,499380	1,511070	1,475300	0,84424	0,55609	0,53416
80908	1,373750	1,375970	1,381031	1,365041	0,37258	0,46194	0,45118
87992	1,495960	1,500720	1,513270	1,474970	0,90533	0,56364	0,53978
50783	1,374970	1,376560	1,382290	1,366100	0,38284	0,46416	0,45318
80553	1,373620	1,375000	1,380930	1,364760	0,38232	0,46381	0,45281
80140	1,370590	1,372380	1,377650	1,362030	0,36935	0,46242	0,45174
90312	1,517607	1,522480	1,535893	1,495430	0,95638	0,57313	0,54857
92114	1,508586	1,513552	1,526900	1,486330	0,95784	0,55212	0,52796
91113	1,508930	1,513700	1,527900	1,485930	0,99217	0,55857	0,53332
81700	1,378870	1,380440	1,386800	1,369260	0,41475	0,46373	0,45197
82488	1,384800	1,386750	1,393400	1,374370	0,44980	0,46649	0,45387
8466	1,446166	1,448833	1,455400	1,434968	0,48295	0,30051	0,29297

	Formel.	P	Lösungs-mittel.	%	t°
29. Campher I.	$C_{10}H_{16}O$	152	Benzol	32,30	20,
„ II.	—	—	Weingeist	29,33	20,
30. Camphersäure	$C_{10}H_{16}O_4$	200	Wasser	1,02	20,
31. Monobromcampher I. .	$C_{10}H_{15}BrO$	231	Weingeist	7,37	20,
„ II. .	—	—	—	6,09	21.
„ III. .	—	—	Benzol	7,03	21.
32. Borneol	$C_{10}H_{18}O$	154	Weingeist	22,50	21,
33. Menthol	$C_{10}H_{20}O$	156	Benzol	21,02	21,
34. Terpinhydrat	$C_{10}H_{20}O_2H_2O$	190	Weingeist	3,53	21,
35. Terpenmonochlorhydr. .	$C_{10}H_{17}Cl$	172,5	Benzol	13,42	23,
36. Rohrzucker I. . . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	Wasser	15,00	20,
„ II. . . .	—	—	—	11,48	2
„ III. . . .	—	—	—	8,70	20,
„ IV. . . .	—	—	—	6,42	23.
37. Pikrinsäurenaphtalin .	$C_{16}H_{11}N_3O_7$	357	Benzol	7,01	25.
38. Cholesterin	$C_{26}H_{24}O . H_2O$	390	$CHCl_3$	1,86	23.
39. Lithiumoxalat	$C_2O_4Li_2$	102	Wasser	3,31	21.
40. Lithiumformiat . . .	CHO_2Li	52	—	8,64	23.
41. Lithiumnitrat	NO_3Li	69	—	14,06	23.
42. Lithiumsuccinat . . .	$C_4H_4O_4Li_2$	130	—	8,58	23.
43. Weinsaures Lithion . .	$C_4H_4O_6Li_2$	162	—	8,56	23.
44. Natriumformiat . . .	CHO_2Na	68	—	17,14	26.
45. Natriumoxalat	$C_2O_4Na_2$	134	—	3,74	26.
46. Natriumnitrat	NO_3Na	85	—	18,04	20,
47. Natriumsulfat	SO_4Na_2	142	—	13,24	23,
48. Natriumsuccinat . . .	$C_4H_4O_4Na_2$	162	—	8,03	22,
49. Weinsaures Natron . .	$C_4H_4O_6Na_2$	194	Wasser	11,16	22,
50. Kaliumnitrat I. . . .	NO_3K	101	—	16,81	20,
„ II. . . .	—	—	—	14,88	21,
51. Weinsaures Kalium . .	$C_4H_4O_6K_2$	226	—	14,24	22,
52. Kaliumoxalat	$C_2O_4K_2$	166	—	8,13	22,
53. Kaliumsulfat I. . . .	SO_4K_2	174	—	8,53	25,
„ II. . . .	—	—	—	7,45	22,
54. Kaliummethylsulfat . .	CH_3KSO_4	150	—	14,67	22,
55. Kaliumäthylsulfat . .	$C_2H_5KSO_4$	164	—	15,47	22,
56. Kaliumformiat	CHO_2K	84	—	13,67	21,
57. Kupfersulfat	$SO_4Cu\,5H_2O$	249,4	—	9,00	21,
58. Kupfernitrat	$(NO_3)_2Cu\,3H_2O$	241,4	—	16,00	20,
59. Rubidiumformiat . . .	CHO_2Rb	130,2	—	7,60	20,
60. Rubidiumsulfat . . .	SO_4Rb_2	226,5	—	6,14	21,
61. Silbernitrat I. . . .	NO_3Ag	170	—	21,30	18,
„ II. . . .	—	—	—	13,51	22,

d_t	n_α	n_D	n_β	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$
0,90280	1,488000	1,491760	1,501830	1,471350	0,71810	0,54054	0,52209
0,83607	1,388060	1,390090	1,394710	1,380000	0,34780	0,46414	0,45450
1,00086	1,333150	1,334970	1,339300	1,325700	0,32165	0,33286	0,32543
0,81629	1,366650	1,368000	1,373030	1,357320	0,33370	0,44916	0,43969
0,81123	1,365150	1,366570	1,371510	1,358920	0,33780	0,45011	0,44046
0,89853	1,496380	1,501000	1,512480	1,476860	0,84205	0,55243	0,53071
0,82829	1,383970	1,385920	1,390310	1,376290	0,33159	0,46356	0,45429
0,87954	1,486140	1,490410	1,501070	1,468040	0,78080	0,55272	0,53214
0,79861	1,362840	1,364337	1,369031	1,355340	0,32361	0,45434	0,44494
0,89047	1,491620	1,496000	1,506898	1,473091	0,79907	0,55209	0,53128
1,05812	1,354150	1,356120	1,361072	1,345760	0,36192	0,33470	0,32676
1,04266	1,348530	1,350420	1,355250	1,340380	0,35146	0,33427	0,32615
1,03122	1,344100	1,346000	1,350500	1,336340	0,33472	0,33368	0,32615
1,02286	1,340510	1,342870	1,346650	1,333070	0,32113	0,33290	0,32562
0,89792	1,498965	1,503638	—	—	—	0,55568	—
1,47043	1,444335	—	—	—	—	0,30218	—
1,0232	1,337700	1,339690	1,344093	1,329946	0,33440	0,33004	0,32246
1,0409	1,343100	1,345030	1,349781	1,334998	0,34942	0,32961	0,32183
1,0835	1,348281	1,350423	1,355350	1,339707	0,36975	0,32144	0,31352
1,0468	1,348000	1,349906	1,354481	1,340140	0,33896	0,33245	0,32493
1,0530	1,346659	1,348094	1,353094	1,338855	0,33656	0,32920	0,32179
1,1135	1,352125	1,354062	1,358875	1,343939	0,35303	0,31623	0,30888
1,0257	1,336812	1,338531	1,343200	1,329065	0,33410	0,32837	0,32082
1,1269	1,351375	1,353625	1,358606	1,342605	0,37820	0,31180	0,30402
1,1211	1,350121	1,352250	1,356509	1,342538	0,32709	0,31230	0,30553
1,0523	1,344750	1,346312	1,351250	1,336745	0,34522	0,32761	0,32000
1,0729	1,348406	1,350210	1,355012	1,340396	0,34550	0,32473	0,31721
1,1094	1,347094	1,349125	1,353968	1,338514	0,37000	0,31286	0,30513
1,0960	1,345060	1,347100	1,351906	1,336757	0,35806	0,31483	0,30726
1,0918	1,350848	1,352875	1,357509	1,342770	0,34839	0,32134	0,31395
1,0580	1,342151	1,344094	1,348509	1,334440	0,33254	0,32339	0,31610
1,0672	1,340848	1,342182	1,347093	1,333255	0,32718	0,31939	0,31227
1,0592	1,340030	1,341937	1,346318	1,332404	0,32887	0,32102	0,31382
1,0794	1,341594	1,343531	1,347750	1,334128	0,32196	0,31646	0,30954
1,0737	1,343437	1,345273	1,349781	1,335743	0,33180	0,31986	0,31269
1,0786	1,344970	1,346875	1,351509	1,337040	0,34201	0,31983	0,31247
1,0589	—	1,343750	1,348481	1,334552	0,32927	—	0,31594
1,1126	—	1,354190	1,359100	1,344657	0,34168	—	0,30977
1,0494	1,336970	1,339125	1,343312	1,329302	0,33170	0,32110	0,31380
1,0465	1,336625	1,338468	1,342900	1,329015	0,32820	0,32105	0,31379
1,2097	1,357406	1,359720	1,364440	1,348874	0,36788	0,29545	0,28839
1,1224	1,346437	1,348406	1,353187	1,338251	0,35303	0,30865	0,30136

	Formel.	P	Lösungsmittel.	%	$t°$
62. **Caesiumformiat** . . .	CHO_2Cs	178	Wasser	2,73	21,0
63. **Caesiumsulfat**	SO_4Cs_2	362	—	4,55	19,6
64. **Magnesiumformiat** . .	$(CHO_2)_2Mg$	114	—	8,74	22,6
65. **Magnesiumsulfat** . . .	$SO_4Mg \cdot 7H_2O$	226	—	18,94	20,4
66. **Calciumformiat** . . .	$(CHO_2)_2Ca$	130	—	6,86	23,0
67. **Calciumnitrat**	$(NO_3)_2Ca\ 4H_2O$	236	—	17,38	23,6
68. **Strontiumnitrat** . . .	$(NO_3)_2Sr$	211,4	—	18,02	22,2
69. **Strontiumformiat** . . .	$(CHO_2)_2Sr\ 2H_2O$	213,4	—	9,41	22,2
70. **Bariumacetat**	$(C_2H_3O_2)_2Ba$	255	—	18,60	22,2
71. **Bariumnitrat**	$(NO_3)_2Ba$	261	—	6,72	23,0
72. **Bariumformiat** . . .	$(CHO_2)_2Ba$	227	—	11,65	22,6
73. **Zinkacetat**	$(C_2H_3O_2)Zn.H_2O$	201	—	18,71	22,0
74. **Zinksulfat**	$SO_4Zn \cdot 7H_2O$	287	—	20,35	19,8
75. **Cadmiumsulfat**. . . .	$3SO_4Cd \cdot 8H_2O$	768	—	11,47	21,6
76. **Cadmiumformiat** . . .	$(CHO_2)_2Cd.2H_2O$	238	—	11,10	21,6
77. **Quecksilberacetat**. . .	$(C_2H_3O_2)_2Hg$	318	—	21,03	22,0
78. **Ammoniumnitrat** . . .	$NO_3 \cdot NH_4$	89	—	16,61	21,6
79. **Ammoniumsulfat** . . .	$SO_4(NH_4)_2$	132	—	29,41	25,0

Tafel II. Aus Tafel I

	Formel.	P	$\frac{n_e - 1}{d}$
1. Oxalsäure	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	126	0,2986
2. Chloralhydrat I	$CCl_3CH(HO)_2$	165,5	0,2965
„ II	—	—	0,2963
„ III	—	—	0,2962
„ IV	—	—	0,2952
„ V	—	—	0,2969
„ Mittel	—	—	0,2962
3. Acetamid	$C_2H_3O \cdot NH_2$	59	0,4240
4. Dimethylsulfon	$(CH_3)_2SO_2$	94	0,3463
5. HCl-Aethylamin	$C_2H_5NH_2HCl$	81,5	0,4414
6. Crotonsäure	$C_4H_6O_2$	86	0,4296
7. Diäthylsulfon	$(C_2H_5)_2SO_2$	122	0,3905
8. Maleïnsäure	$C_4H_4O_4$	116	0,3440
9. Fumarsaures Natron . . .	$C_4H_2Na_2O_4$	160	0,2943
10. Diglycolsäure	$C_4H_6O_5$	134	0,3199
11. Erythrit	$C_4H_{10}O_4$	122	0,3645
12. Brenzschleimsäure	$C_5H_4O_3$	112	0,3758

d_0^t	n_α	n_D	n_β	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$
,0169	1,333273	1,335242	1,339443	1,325784	0,32296	0,32773	0,32036
,0350	1,335242	1,337060	1,341475	1,327663	0,32600	0,32390	0,31658
,0152	1,336094	1,338250	1,342463	1,328370	0,33371	0,33008	0,32250
,0942	1,349781	1,351812	1,356218	1,341853	0,34189	0,31966	0,31242
,0465	1,342788	1,344750	1,349250	1,334951	0,33797	0,32746	0,31996
,0981	1,350700	1,352687	1,357509	1,342442	0,35612	0,31938	0,31184
,1583	1,354812	1,357406	1,362125	1,345944	0,38243	0,30632	0,29866
,0629	1,342273	1,344312	1,348509	1,334710	0,32616	0,32201	0,31490
,1027	1,349344	1,353312	1,356006	1,341267	0,34833	0,31680	0,30948
,0557	1,338750	1,340727	1,345160	1,330975	0,33528	0,32087	0,31351
,1000	1,345788	1,347501	1,352250	1,337907	0,33902	0,31435	0,30718
,0716	1,347844	1,349690	1,354406	1,339886	0,34321	0,32466	0,31717
,1244	1,352115	1,353625	1,358687	1,344145	0,34371	0,31315	0,30606
,0944	1,344187	1,346062	1,350555	1,336464	0,33305	0,31449	0,30750
,0761	1,342666	1,344690	1,349031	1,334945	0,33329	0,31843	0,31125
,1656	1,351594	1,354000	1,358700	1,242976	0,37165	0,30164	0,29424
,0680	1,351806	1,353968	1,358006	1,344387	0,32427	0,32940	0,32245
1677	1,375656	1,377781	1,382993	1,366710	0,38582	0,32198	0,31431

berechnete Werthe.

$p\frac{n_\alpha - 1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
37.62	37,00	+ 0,62	0,2916	36,74	36,74	+ 0,70
49.07	48,90	+ 0,17	0,2897	47,94	47,60	+ 0,34
49.03	—	+ 0,13	0,2887	47,78	—	+ 0,17
49.02	—	+ 0,12	0,2889	47,81	—	+ 0,21
48.85	—	— 0,05	0,2893	47,89	—	+ 0,29
49.13	—	+ 0,23	0,2918	48,29	—	+ 0,69
49,02	—	+ 0,02	0,2897	47,94	—	+ 0,34
25.01	25,60	— 0,59	0,4128	24,35	24,80	+ 0,45
32,55	32,35	+ 0,20	0,3414	32,09	31,59	+ 0,50
35,97	35,95	+ 0,04	0,4308	35,11	34,92	+ 0,19
36.94	34,00	+ 2,94	0,4153	35,71	33,18	+ 2,53
47.64	47,55	+ 0,09	0,3820	46,60	46,47	+ 0,13
39.90	37,60	+ 2,30	0,3332	38,64	36,60	+ 2,04
47.08	44,78	+ 2,30	0,2856	45,69	43,44	+ 2,25
42.86	43,00	— 0,14	0,3127	41,90	41,70	+ 0,20
44,46	44,20	+ 0,26	0,3579	43,65	43,20	+ 0,45
42.03	39,20	+ 2,88	0,3589	40,18	38,17	+ 2,01

	Formel.	P	$\frac{n_a - 1}{d}$
13. Citraconsäure	$C_5H_6O_4$	130	0,3705
14. Mesaconsäure	$C_5H_6O_4$	130	0,3691
15. Itaconsäure I.	$C_5H_6O_4$	130	0,3552
„ II.	—	—	0,3488
Mittel	—	—	0,3520
16. Pikrinsäure	$C_6H_2(NO_3)_3OH$	229	0,3730
17. Quercit I.	$C_6H_{12}O_5$	164	0,3633
„ II.	—	—	0,3640
Mittel	—	—	0,3636
18. Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	122	0,4758
19. Chinasäure I.	$C_7H_{12}O_6$	192	0,3538
„ II.	—	—	0,3558
Mittel	—	—	0,3548
20. Diallyloxalsäure	$C_8H_{12}O_3$	156	0,4470
21. Zimmtalkohol	$C_9H_{10}O$	134	0,5422
22. Phoron	$C_9H_{14}O$	138	0,5608
23. Naphtalin I.	$C_{10}H_8$	128	0,6094
„ II.	—	—	0,6125
„ III.	—	—	0,6069
„ IV.	—	—	0,6109
Mittel	—	—	0,6100
24. Dichlornaphtalin	$C_{10}H_6Cl_2$	197	0,4811
25. Nitronaphtalin	$C_{10}H_7NO_2$	173	0,5159
26. α-Naphtol	$C_{10}H_7.OH$	144	0,5693
27. β-Naphtol	$C_{10}H_7.OH$	144	0,5673
28. Naphtalintetrachlorid . . .	$C_{10}H_8Cl_4$	270	0,4071
29. Campher I.	$C_{10}H_{16}O$	152	0,4904
„ II.	—	—	0,4890
Mittel	—	—	0,4897
30. Camphersäure	$C_{10}H_{16}O_4$	200	0,4264
31. Monobromcampher I. . . .	$C_{10}H_{15}BrO$	231	0,3908
„ II. . . .	—	—	0,3932
„ III. . . .	—	—	0,3941
Mittel	—	—	0,3927
32. Borneol	$C_{10}H_{18}O$	154	0,4927
33. Menthol	$C_{10}H_{20}O$	156	0,5088
34. Terpinhydrat	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0,4709
35. Terpenmonochlorhydrat . .	$C_{10}H_{17}Cl$	172,5	0,4726
36. Rohrzucker I.	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	0,3506
„ II.	—	—	0,3526
„ III.	—	—	0,3524
„ IV.	—	—	0,3475
Mittel	—	—	0,3507

$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
48,16	45,20	+ 2,96	0,3591	44,68	44,04	+ 2,64
47,98	45,20	+ 2,78	0,3607	46,89	44,04	+ 2,85
46,17	45,20	+ 0,97	0,3404	44,25	44,04	+ 0,21
45,34	—	+ 0,14	0,3435	44,65	—	+ 0,61
45,76	—	+ 0,56	0,3419	44,44	—	+ 0,40
85,41	74,35	+11,06	0,3442	78,82	71,53	+ 7,29
59,68	59,60	+ 0,08	0,3595	58,95	58,20	+ 0,75
59,69	—	+ 0,09	0,3599	59,02	—	+ 0,82
59,62	—	+ 0,02	0,3597	58,98	—	+ 0,78
58,04	49,00	+ 9,04	0,4444	54,21	47,70	+ 6,51
67,92	68,00	+ 0,08	0,3465	66,52	66,34	+ 0,18
68,31	—	+ 0,31	0,3475	66,72	—	+ 0,38
68,12	—	+ 0,12	0,3470	66,62	—	+ 0,28
69,73	64,60	+ 5,13	0,4350	67,86	63,07	+ 4,79
72,64	60,80	+11,84	0,5200	69,69	59,35	+10,34
77,39	66,60	+10,79	0,5285	70,93	65,10	+ 7,83
77,99	60,40	+17,59	0,5791	74,12	58,90	+15,22
78,40	—	+18,00	0,5806	74,31	—	+15,41
77,67	—	+17,27	0,5781	73,97	—	+15,07
78,19	—	+17,79	0,5783	74,02	—	+15,12
78,08	—	+17,68	0,5790	74,11	—	+15,21
94,77	77,49	+17,28	0,4480	88,25	75,40	+12,80
89,25	71,65	+17,60	0,4719	81,63	69,56	+12,07
81,97	63,20	+18,37	0,5346	76,97	61,63	+15,34
81,69	63,20	+18,49	0,5308	76,43	61,63	+14,80
109,91	99,60	+10,31	0,8900	105,35	97,04	+ 8,34
74,54	74,20	+ 0,34	0,4810	73,11	72,60	+ 0,51
74,33	—	+ 0,13	0,4793	72,80	—	+ 0,20
74,43	—	+ 0,23	0,4801	72,96	—	+ 0,36
85,30	83,20	+ 2,10	0,4157	83,14	81,20	+ 1,94
90,27	88,20	+ 2,07	0,3830	88,48	86,00	+ 2,48
90,52	—	+ 2,32	0,3829	88,45	—	+ 2,45
91,08	—	+ 2,88	0,3840	88,70	—	+ 2,70
90,71	—	+ 2,51	0,3833	88,54	—	+ 2,54
76,56	76,20	+ 0,36	0,4890	75,30	75,10	+ 0,20
79,37	78,80	+ 0,57	0,4962	77,40	77,70	— 0,30
81,00	81,60	— 0,60	0,4612	79,32	79,82	— 0,50
81,52	81,90	— 0,38	0,4626	79,80	80,06	— 0,26
119,90	119,40	+ 0,50	0,3396	116,14	116,50	— 0,36
120,59	—	+ 1,19	0,3415	116,79	—	+ 0,29
120,58	—	+ 1,18	0,3435	117,47	—	+ 0,97
118,86	—	— 0,66	0,3420	116,96	—	+ 0,46
119,93	—	+ 0,53	0,3416	116,82	—	+ 0,32

	Formel.	P	$\frac{n_r - 1}{d}$
38. Cholesterin	$C_{26}H_{44}O$	372	0,5400
39. Lithiumoxalat	$C_2O_4Li_2$	102	0,2758
40. Lithiumformiat	CHO_2Li	52	0,3054
41. Lithiumnitrat	NO_3Li	69	0,2575
42. Lithiumsuccinat	$C_4H_4O_4Li_2$	130	0,3383
43. Weinsaures Lithium	$C_4H_4O_6Li_2$	162	0,3004
44. Natriumformiat	CHO_2Na	68	0,2404
45. Natriumoxalat	$C_2O_4Na_2$	134	0,2302
46. Natriumnitrat	NO_3Na	85	0,2205
47. Natriumsulfat	SO_4Na_2	142	0,1839
48. Natriumsuccinat	$C_4H_4O_4Na_2$	162	0,2785
49. Weinsaures Natron	$C_4H_4O_6Na_2$	194	0,2678
50. Kaliumnitrat I.	NO_3K	101	0,2186
„ II.	—	—	0,2172
Mittel	—	—	0,2179
51. Weinsaures Kalium	$C_4H_4O_6K_2$	226	0,2577
52. Kaliumoxalat	$C_2O_4K_2$	166	0,2273
53. Kaliumsulfat I.	SO_4K_2	174	0,1853
„ II.	—	—	0,1859
Mittel	—	—	0,1856
54. Kaliummethylsulfat	$SO_4CH_3 . K$	150	0,2266
55. Kaliumäthylsulfat	$SO_4C_2H_5K$	164	0,2541
56. Kaliumformiat	CHO_2K	84	0,2436
57. Kupfersulfat	SO_4Cu	159,4	—
58. Kupfernitrat	$(NO_3)_2Cu$	187,4	—
59. Rubidiumformiat	CHO_2Rb	130,2	0,1898
60. Rubidiumsulfat	SO_4Rb_2	266,5	0,1552
61. Silbernitrat I.	NO_3Ag	170	0,1607
„ II.	—	—	0,1598
Mittel	—	—	0,1602
62. Cäsiumformiat	CHO_2Cs	178	0,1794
63. Cäsiumsulfat	SO_4Cs_2	362	0,1562
64. Magnesiumformiat	$(CHO_2)_2Mg$	114	0,2834
65. Magnesiumsulfat	SO_4Mg	120	0,1998
66. Calciumformiat	$(CHO_2)_2Ca$	130	0,2670
67. Calciumnitrat	$(NO_3)_2Ca$	164	0,2283
68. Strontiumnitrat	$(NO_3)_2Sr$	211,4	0,1899
69. Strontiumformiat	$(CHO_2)_2Sr$	177,4	0,2062
70. Bariumacetat	$(C_2H_3O_2)_2Ba$	255	0,2208
71. Bariumnitrat	$(NO_3)_2Ba$	261	0,1675
72. Bariumformiat	$(CHO_2)_2Ba$	227	0,1812
73. Zinkacetat	$(C_2H_3O_2)Zn$	183	0,2784

$p\frac{n_\alpha - 1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
200,88	190,00	+10,88	—	—	—	—
28,13	28,52	— 0,39	0,2631	26,83	27,72	+ 0,89
15,88	15,66	+ 0,22	0,2936	15,26	15,15	+ 0,11
17,76	17,31	+ 0,45	0,2464	17,00	16,65	+ 0,35
43,98	43,92	+ 0,06	0,3296	42,84	42,60	+ 0,24
48,66	49,52	— 0,86	0,2928	47,43	48,02	— 0,59
16,34	16,72	— 0,38	0,2333	15,86	16,15	— 0,29
30,84	30,64	+ 0,20	0,2187	29,30	29,72	— 0,42
18,74	18,37	+ 0,37	0,2109	17,92	17,65	+ 0,27
26,11	25,66	— 0,45	0,1812	25,73	24,90	+ 0,83
45,11	46,04	— 0,93	0,2701	43,75	44,60	— 0,95
51,95	51,64	+ 0,31	0,2592	50,28	50,02	+ 0,26
22,07	21,90	+ 0,17	0,2092	21,13	21,05	+ 0,08
21,93	—	+ 0,03	0,2088	21,08	—	+ 0,03
22,00	—	+ 0,10	0,2090	21,10	—	+ 0,05
58,24	58,70	— 0,46	0,2504	56,60	56,82	— 0,18
37,73	37,70	+ 0,03	0,2212	36,72	36,52	+ 0,20
32,23	32,70	— 0,46	0,1811	31,51	31,70	— 0,19
32,34	—	— 0,36	0,1812	31,52	—	— 0,18
32,29	—	— 0,41	0,1811	31,51	—	— 0,19
34,00	33,85	+ 0,15	0,2225	33,37	33,03	+ 0,34
41,67	41,45	+ 0,22	0,2482	40,70	40,47	+ 0,23
20,46	20,25	+ 0,21	0,2365	19,86	19,55	+ 0,31
—	—	—	0,1760	28,05	28,20	— 0,15
—	—	—	0,2062	38,64	38,60	+ 0,04
24,71	24,54	+ 0,17	0,1838	23,93	23,75	+ 0,18
41,36	41,28	+ 0,08	0,1501	40,00	40,10	— 0,10
27,32	27,20	+ 0,12	0,1549	26,33	26,18	+ 0,15
27,16	—	— 0,04	0,1532	26,04	—	— 0,14
27,24	—	+ 0,04	0,1540	26,19	—	+ 0,01
31,93	32,05	— 0,12	0,1728	30,85	30,65	— 0,20
56,54	56,30	+ 0,24	0,1505	54,30	54,48	+ 0,18
32,30	32,03	+ 0,27	0,2711	30,77	30,90	+ 0,23
23,96	24,23	+ 0,27	0,1938	23,37	23,25	— 0,12
34,71	34,32	+ 0,29	0,2586	33,35	33,62	+ 0,27
37,44	37,62	— 0,18	0,2200	36,35	36,08	— 0,27
40,14	39,90	+ 0,24	0,1811	38,55	38,28	— 0,27
36,58	36,60	— 0,02	0,2019	35,55	35,81	+ 0,26
56,30	56,04	+ 0,26	0,2141	54,46	54,60	+ 0,16
43,80	44,14	— 0,34	0,1610	42,58	42,02	— 0,56
41,13	40,84	+ 0,29	0,1758	39,58	39,90	+ 0,32
50,03	50,00	+ 0,03	0,2659	48,58	48,66	+ 0,08

	Formel.	P	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$
74. Zinksulfat	SO_4Zn	161	0,1675
75. Cadmiumsulfat	SO_4Cd	208	0,1448
76. Cadmiumformiat	$(CHO_2)_2Cd$	202	0,1889
77. Quecksilberacetat	$(C_2H_3O_2)_2Hg$	318	0,1680
78. Ammoniumnitrat	$NO_3 . NH_4$	80	0,3168
79. Ammoniumsulfat	$SO_4(NH_4)_2$	132	0,2981

Tafel III. Lichtbrechungsvermögen

	Formel.	P	t^0	$d^t_{4^0}$	n_α	n_D
1. Wasser	H_2O	18	20,0	0,99827	1,33130	1,3331[illegible]
2. Aethylalkohol	C_2H_6O	46	20,0	0,79177	1,35930	1,36[illegible]
3. Benzol	C_6H_6	78	20,0	0,88041	1,49690	1,501[illegible]
4. Chloroform	$CHCl_3$	119,5	22,4	0,48438	1,44233	1,44[illegible]
5. Furfurol	$C_5H_4O_2$	96	24.8	0,15548	1,51642	1,524[illegible]
6. Citraconsäureanhydrid .	$C_5H_4O_3$	112	24,2	0,22846	1,46575	1,46[illegible]
7. Mesityloxyd I.	$C_6H_{10}O$	98	20,0	0,86532	1,43866	1,442[illegible]
„ II.	—	—	23,0	0,86250	1,43745	1,440[illegible]
8. Zimmtalkohol	$C_9H_{10}O$	134	26,6	0,05553	1,56979	1,57[illegible]
9. Phoron I.	$C_9H_{14}O$	138	31,2	0,87862	1,49021	1,49[illegible]
„ II.	—	—	30,1	0,87904	1,49060	1,49[illegible]
„ III.	—	—	29,0	0,88029	1,49107	1,49[illegible]
„ IV.	—	—	28,0	0,88104	1,49150	1,497[illegible]
10. Itaconsäureäthyläther .	$C_9H_{14}O_3$	186	24,7	1,05066	1,48255	1,48[illegible]
11. Monobromnaphtalin . .	$C_{10}H_{17}Br$	207	25,2	1,48470	1,64751	1,66[illegible]
12. Naphten	$C_{10}H_{20}$	140	17,4	0,77976	1,43066	1,43[illegible]
13. Tetrahydroterpen . . .	$C_{10}H_{20}$	140	17,4	0,79432	1,43527	1,437[illegible]
14. Aethylcampher . . .	$C_{12}H_{20}O$	180	20,0	0,94459	1,46943	1,47[illegible]

$P\frac{n_\alpha-1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
26,96	27,00	— 0,04	0,1628	26,30	26,22	— 0,08
30,12	30,23	+ 0,11	0,1412	29,56	29,37	— 0,19
38,15	38,03	+ 0,12	0,1840	36,95	37,16	+ 0,20
59,41	59,40	+ 0,01	0,1806	57,08	57,07	— 0,01
25,34	25,10	+ 0,24	0,3121	24,00	24,97	+ 0,97
39,35	39,10	+ 0,25	0,2898	37,92	37,25	— 0,33

homogener Flüssigkeiten.

n_β	A	B	$\frac{n_\alpha-1}{d}$	$P\frac{n_\alpha-1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
33738	1,32393	0,3179	0,3319	5,97	6,00	— 0,03	0,3245	5,84	5,87	— 0,03
36543	1,35187	0,3206	0,4537	20,87	20,60	+ 0,27	0,4444	20,44	20,17	+ 0,27
51324	1,47709	0,8546	0,5644	44,02	37,80	+ 6,22	0,5418	42,26	36,90	+ 5,36
5136	1,43137	0,4724	0,2979	35,59	35,70	— 0,11	0,2906	34,72	34,74	— 0,02
5514	1,48036	1,5547	0,4469	42,90	36,40	+ 6,50	0,4155	39,88	35,40	+ 4,48
7938	1,44935	0,7074	0,3791	42,45	39,80	+ 2,65	0,3658	40,96	38,75	+ 2,24
5203	1,42245	0,6992	0,5069	49,67	46,40	+ 3,27	0,4882	47,84	45,35	+ 2,49
5046	1,42168	0,6804	0,5072	49,70	—	+ 3,30	0,4889	47,92	—	+ 2,57
9407	1,54033	1,2702	0,5398	72,33	60,80	+11,53	0,5119	68,59	59,36	+ 9,23
1145	1,46446	1,1108	0,5579	76,99	66,60	+10,39	0,5286	72,94	65,10	+ 7,84
1200	1,46477	1,1140	0,5581	77,01	—	+10,41	0,5287	72,96	—	+ 7,86
1258	1,46520	1,1250	0,5578	76,97	—	+10,37	0,5284	72,91	—	+ 7,81
1314	1,46526	1,1318	0,5578	76,97	—	+10,87	0,5280	72,86	—	+ 7,76
4533	1,41704	0,6686	0,4116	76,55	75,60	+ 0,95	0,3969	73,82	73,80	+ 0,02
7977	1,60838	1,6873	0,4361	90,27	74,40	+15,87	0,4097	84,80	72,38	+12,42
3863	1,42100	0,4168	0,5523	77,32	76,00	+ 1,32	0,5397	75,55	74,40	+ 1,15
4300	1,42588	0,4048	0,5479	76,70	76,00	+ 0,70	0,5361	75,05	74,40	+ 0,65
7772	1,45938	0,4335	0,4969	89,40	89,44	+ 0,04	0,4863	87,53	87,40	+ 0,13

B. Beobachtungen von Anderen,

Tafel IV. Lichtbrechungsvermögen

	Formel.	P	d	n_c	n_D	n_γ
1. Gyps	$SO_4Ca . 2H_2O$	172	2,320	1,51992	1,52299	1,528
2. Schwerspath . . .	SO_4Ba	233	4,476	1,63476	1,63745	1,643
3. Cölestin	SO_4Sr	183	3,946	1,62120	1,62367	1,629
4. Kalkspath	CO_3Ca	100	2,715	1,65446	1,65846	1,667
5. Arragonit	CO_3Ca	100	2,934	1,67779	1,68157	1,690
6. Kaliumsulfat . . .	SO_4K_2	174	2,658	1,49280	1,49460	1,499
7. Magnesiumsulfat .	$SO_4Mg . 7H_2O$	246	1,680	1,45300	1,45540	1,460
8. Zinksulfat	$SO_4Zn . 7H_2O$	287	2,015	1,47760	1,48010	1,486
9. Natriumchlorid . .	$NaCl$	58,5	2,149	1,54046	—	1,553
10. Saures phosphorsaures Kalium . .	PO_4H_2K	136	2,321	1,5064	1,5095	1,515
11. Saures phosphorsaures Ammonium .	$PO_4H_2(NH_4)$	115	1,779	1,5212	1,5246	1,531
12. Wasser (Eis) . . .	H_2O	18	0,91674	1,3060	—	1,312
13. Phosphor	P	31	1,8244	2,0930	—	2,158
14. Quarz	SiO_2	60	2,653	1,5418	1,5442	1,549
15. Asparagin	$C_4H_8N_2O_3.H_2O$	150	1,519	1,5778	1,5829	1,594
16. Calciumdithionat .	$CaS_2O_6.4H_2O$	272	2,180	1,5468	1,5496	1,557
17. Strontiumdithionat .	$SrS_2O_6.4H_2O$	319,6	2,373	1,5266	1,5296	1,537
18. Lithiumdithionat .	$Li_2S_2O_6.2H_2O$	210	2,158	1,5565	1,5602	1,568

1) n = Quincke, Beibl. d. Phys. **1880**, S. 123; d = Landolt u. Börnstein, Physik.-chem. Tabellen.

2) n = Heusser, Pogg. Ann. 87, 454; d = Schroeder, N. Jahrb. d. Miner. **1874**, S. 943.

3) n = Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. **1**, 165; d = Schroeder, Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 2129.

4) n = Mascart, Compt. rend. 1864, 58, 1111; d = Landolt's Tabellen.

5) n = Rudberg, Pogg. Ann. **17**, 1; d = Landolt's Tabellen.

6) n = Topsoe u. Christiansen, Pogg. Ann. 6, Ergänzbd. S. 578; d = Schroeder, Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 2019.

nach meiner Berechnung.

krystallinischer Substanzen.

A	*B*	$\frac{n_c - 1}{d}$	$P\frac{n_c - 1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
51004	0,4267	0,2241	38,53	38,53	+ 0,01	0,2198	37,80	37,70	+ 0,10
62364	0,4796	0,1413	32,92	32,81	+ 0,09	0,1393	32,45	32,46	— 0,01
61102	0,4393	0,1572	28,76	28,60	+ 0,16	0,1547	28,31	28,15	+ 0,16
63813	0,7045	0,2410	24,10	23,33	+ 0,87	0,2350	23,50	22,62	+ 0,88
66234	0,6663	0,2310	23,10	23,33	— 0,23	0,2264	22,64	22,62	+ 0,02
45510	0,3347	0,1853	32,24	32,50	— 0,26	0,1825	31,75	31,70	+ 0,05
44370	0,4027	0,2696	66,32	65,85	+ 0,47	0,2641	64,96	64,46	+ 0,50
46750	0,4393	0,2370	63,02	68,84	+ 0,82	0,2320	66,58	67,38	— 0,80
62503	0,6658	0,2515	14,71	14,02	+ 0,69	0,2443	14,29	13,53	+ 0,76
4573	0,4707	0,2182	29,67	29,50	+ 0,17	0,2100	28,56	—	—
0089	0,5334	0,2929	33,67	32,70	+ 0,93	0,2860	32,89	—	—
988	0,3138	0,3337	6,00	6,00	+ 0,0	0,3259	5,87	5,87	+ 0,00
138	3,4153	0,5936	18,40	—	—	0,5556	17,22	—	—
823	0,4100	0,2042	12,25	12,25	+ 0,0	0,2006	12,03	—	—
578	0,8629	0,3804	57,06	57,10	— 0,4	0,3672	55,08	55,04	+ 0,04
341	0,5492	0,2505	68,13	68,52	— 0,39	0,2450	66,64	66,77	— 0,13
139	0,5492	0,2219	70,92	70,80	+ 0,12	0,2165	69,19	68,97	+ 0,22
426	0,6014	0,2578	54,13	53,52	+ 0,61	0,2514	52,79	51,98	+ 0,80

7) n = Topsoe u. Christiansen, l. c.; d = Landolt's Tab.
8) n = ibd.; d = ibd.
9) n u. d = Haagen, Pogg. Ann. **131**, 117.
10) u. 11) n = Topsoe u. Christiansen, l. c.; d = Schroeder.
12) n = Reusch, Pogg. Ann. 121, 573; d = Bunsen.
13) n u. d = Damien, Ann. de l'école norm. 1881, S. 271.
14) n = Rudberg, Pogg. Ann. 14, 25; d = Landolt's Tab.
15) n = Groth, Pogg. Ann. 135, 651; d = Wurtz, Dictionnaire de chimie.
16—18) n = Topsoe u. Christiansen, l. c.; d = Topsoe, Arch. d. Gen. **45**, 223.

Tafel IV. (Fortsetzung

	Formel.	p	d	Linien d. Spectrums.	n	Linien d. Spectrums.	n
19. Schwefel (rhombisch)	S	32	2,0724	B	2,02098	D	2,038
20. Kohlenstoff (Diamant)	C	12	3,518	B	2,4606	D	2,469
21. Kalimagnesiumsulfat	$SO_4Mg.SO_4K_2 6H_2O$	402	2,034	—	1,4680	D	1,47
22. Ammoniummagnesiumsulfat . .	$SO_4Mg.SO_4(NH_4)_2 6H_2O$	320	1,725	—	1,4677	D	1,471
23. Zinkkaliumsulfat . .	$SO_4Zn.SO_4K_2 6H_2O$	443	2,244	C	1,4800	D	1,481
24. Zinkammoniumsulfat	$SO_4Zn.SO_4(NH_4)_2 6H_2O$	401	1,922	—	1,4900	D	1,492
25. Cuprokaliumsulfat .	$SO_4CuSO_4K_2 6H_2O$	441	2,224	—	1,4880	D	1,491
26. Magnesiumacetat . .	$(C_2H_3O_2)_2Mg 4H_2O$	214	1,454	—	1,4880	D	1,491
27. Bariumformiat . . .	$(CHO_2)_2Ba$	227	3,233	B	1,5918	D	1,597
28. Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	1,594	Li	1,4589	D	1,566
29. Citronensäure . . .	$C_6H_8O_7.H_2O$	210	1,547	B	1,4943	D	1,497
30. Seignettesalz . . .	$KNaC_4H_4O_6 4H_2O$	282	1,757	Li	1,4930	—	–
31. Kupfersulfat . . .	$SO_4Cu 5H_2O$	249	2,272	—	—	D	1,536
32. Weinsäure	$C_4H_6O_6$	150	1,751	—	—	D	1,534
33. Guanidincarbonat .	$(CH_5N_3)_2H_2CO_3$	159	1,251	Li	1,4922	D	1,496
34. Strontiumformiat . .	$(CHO_2)_2Sr 2H_2O$	213,4	2,252	B	1,5174	D	1,521

19) n = Schrauf, Wien. Akad. Ber. **41**, 805; d = Landolt's Tabellen.

20) n = Schrauf, l. c. 790; d = Baumhauer.

21—26) n = Murmann u. Rotter, Wien. Akad. Ber. **34**, 192; d = Schroeder, Ber. Berl. chem. Ges. **1881**, S. 21.

27) n = Schrauf, Wien. Akad. Ber. **42**, 125; d = Schroeder. Ber. Berl. chem. Ges. **21**, 2129.

28) n = Calderon, Zeitschr. f. Kryst. 1, 73; d = Landolt's Tabellen. Wahrscheinlich ist nTl ungenau bestimmt.

29) n = Schrauf, Wien. Akad. Ber. 41, 790; d = Landolt's Tabellen.

und Schluss.)

Spectrum.	n	A	B	$\frac{n-1}{d}$	$p\frac{n-1}{d}$	R_a	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
E	2,05443	1,97312	2,2571	0,4926	15,76	—	—	0,4695	15,02	—	—
E	2,4790	2,4343	1,2415	0,4151	4,98	—	—	0,4077	4,89	—	—
	—	—	—	0,2300	92,35	92,46	−0,11	—	—	—	—
-	—	—	—	0,2711	97,60	98,75	+0,15	—	—	—	—
F	1,4840	1,4758	0,2092	0,2134	94,53	95,34	−0,81	0,2117	93,78	93,20	+0,68
-	—	—	—	0,2549	102,21	101,74	+0,47	—	—	—	—
-	--	—	—	0,2192	96,66	96,75	−0,09	—	—	—	—
-	—	—	—	0,3356	71,81	71,05	+0,76	—	—	—	—
E	1,6024	1,5767	0,7423	0,1830	41,54	40,81	+0,73	0,1782	40,43	39,58	+0,85
Π	1,5685?	1,5556	0,3704	0,3537	120,96	119,6?	+1,36	0,3486?	119,22	116,5?	+2,72
E	1,5011	1,4846	0,4588	0,3196	67,11	67,70	−0,59	0,3132	65,77	66,06	−0,29
-	—	—	—	0,2806	79,12	78,87	+0,25	—	—	—	—
-	—	—	—	0,2362	58,81	57,96	+0,85	—	—	—	—
-	—	—	—	0,3052	45,78	45,80	−0,05	—	—	—	—
-	—	—	—	0,3934	75,53	—	—	—	—	—	—
E	1,5244	1,50745	0,4709	0,2297	49,01	48,60	+0,41	0,2253	48,08	47,68	+0,40

30) n = **Müttrich**, Pogg. Ann. **121**, 193; d = **Schroeder**.

31) n = **F. Kohlrausch**, Wied. Ann. **4**, 1; d = **Landolt's** Tabellen.

32) n = **W. Kohlrausch**, Wied. Ann. **6**, 86; d = **Landolt's** Tabellen. **Groth** (Pogg. Ann. **135**, 648) bemerkt, dass bei beiden Substanzen die Dispersion zwischen Roth und Gelb sehr klein ist, wofür ich die theoretische Grösse R für Roth berechnete (α des Wasserstoffs).

33) n = **Bodewig** (Groth, Physik. Kryst.); d = **Schroeder**, Jahresber. **1881**, 21.

34) n = **Schrauf**, Wien. Ak. Ber. **42**, 135; d = **Schroeder**, l. c.

Tafel V. Brechungsvermögen

	P	Formel.	t^0	d_4^t	Linien d. Spectrums.	n	Linien d. Spectrums.	n
1. Phosphor (flüssig) .	31	P	29,2	1,7692	C	2,06032	F	2,13472
2. Schwefel	32	S	?	1,8063	A	1,90240	D	1,92950
3. Schweflige Säure . .	64	SO_2	24,0	1,3667	Li	1,33574	D	1,338[illegible]
4. Calciumnitrat . . .	236	$(NO_3)_2Ca . 4H_2O$	12,3	1,7621	C	1,46436	F	1,476[illegible]
5. Amylnitrat	133	$NO_3 . C_5H_{11}$	22,5	1,0080	A	1,40530	D	1,409[illegible]
6 Orthokieselsäure-äthyläther	208	$Si(OC_2H_5)_4$	20,0	0,9320	A	1,37810	D	1,382[illegible]
7. Aethylnitrat . . .	91	$NO_3 . C_2H_5$	24,0	1,1010	C	1,37833	D	1,382[illegible]

1) Damien, Ann. de l'école norm. 1881, S. 272.

2) Gladstone, Journ. of Chem. Soc. 18, 110.

3) n = Ketteler; d = R. Nasini, Ber. Berl. chem. Ges. 1882, 2884.

homogener Flüssigkeiten.

Spectrums.	n	A	B	$\frac{n-1}{d}$	$p\frac{n-1}{d}$	R_a	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_a	Diff.
H	2,16298	1,99379	2,61663	0,5993	18,58	—	—	0,5617	17,41	—	—
E	1,95270	1,85630	2,66553	0,4968	15,89	—	—	0,4740	15,16	—	—
Tl	1,34108	1,32653	0,41427	0,2459	15,71	15,70	+0,01	0,2389	15,29	15,28	+0,01
H	1.48341	1,44954	0,63862	0,2635	62,18	61,62	+0,56	0,2551	60,20	59,49	+0,71
H	1,42560	1,39780	0,43854	0,4049	53,85	53,45	+0,40	0,3946	52,48	51,97	+0,51
H	1,39400	1,37220	0,34348	0,4057	84,38	—	—	0,4000	83,20	—	—
F	1,39432	1,35894	0,83640	0,3455	31,26	30,65	+0,61	0,3260	29,66	29,65	+0,01

4) Damien, l. c. 280.
5—6) Gladstone, Philos. Trans. 153, 330.
7) n = Sauber, Pogg. Ann. 117, 591; d = Landolt's Tab.

Tafel VI. Lichtbrechungsvermögen

	t^0	Formel.	P	d_4^0
1. Cyan	0	CN	26	0,002382
2. Stickstoff	0	N_2	14	0,001254
3. Stickoxydul	0	N_2O	44	0,001970
4. Stickoxyd	0	NO	30	0,001343
5. Cyanmethyl	12	$CN.CH_3$	41	0,001836
6. Cyanwasserstoff	12	CNH	27	0,001209
7. Ammoniak	12	NH_3	17	0,007620
8. Chlor	12	Cl	35,5	0,003169
9. Chlorwasserstoff	12	ClH	36,5	0,001629
10. Schwefelkohlenstoff . .	12	CS_2	76	0,003403
11. Wasser	12	H_2O	18	0,000806
12. Kohlenoxyd	0	CO	28	0,001254
13. Kohlensäureanhydrid . .	0	CO_2	44	0,001970
14. Schweflige Säure . . .	0	SO_2	64	0,002866
15. Wasserstoff	0	H	1	0,000089
16. Sauerstoff	0	O	16	0,001429
17. Methan	12	CH_4	16	0,000715
18. Methyläther	12	$(CH_3)_2O$	46	0,002060
19. Acetaldehyd	12	C_2H_4O	44	0,001970
20. Aethyläther	12	$(C_2H_5)_2O$	74	0,003314
21. Aethylalkohol	12	C_2H_5OH	46	0,002060
22. Aceton	12	$(CH_3)_2CO$	58	0,002597
23. Aethylformiat	12	$CHO_2C_2H_5$	74	0,003314
24. Pentan	12	C_5H_{12}	72	0,003224
25. Propylen	12	C_3H_6	42	0,001851
26. Amylen	12	C_5H_{10}	70	0,004254
27. Aethylen	12	C_2H_4	28	0,001254
28. Acetylen	12	C_2H_2	26	0,001194

[1]) Die Brechungsindices sind von Mascart bestimmt. S. oben.

von Gasen und Dämpfen.[1])

$d_4^{12°}$	n	$\frac{n-1}{d}$	$p\frac{n-1}{d}$	R_A	Diff.
—	1,0008216	0,3528	9,16	9,26	— 1,10
—	1,0002977	0,2374	3,32	—	—
—	1,0005159	0,2618	11,52	11,51	+ 0,01
—	1,0002975	0,2214	6,64	6,03	+ 0,61
0.001759	1,0007727	0,4392	18,00	18,00	± 0,0
0.001158	1,0004361	0,3766	10,17	10,55	— 0,38
0.007297	1,0003775	0,5174	8,79	9,22	— 0,43
0,003035	1,0007698	0,2536	9,00	—	—
0,001560	1,0004449	0,2852	10,41	10,82	— 0,41
0.003259	1,0014781	0,4536	34,47	34,88	— 0,41
0,000772	1,0002575	0,3335	6,00	5,87	+ 0,13
—	1,0003350	0,2671	7,48	8,15	— 0,67
—	1,0004544	0,2306	10,14	10,28	— 0,14
—	1,0007036	0,2455	15,71	15,28	+ 0,43
—	1,0001387	1,5471	1,54	—	—
—	1,0002706	0,1889	3,02	—	—
0.000684	1,0004419	0,6475	10,36	10,02	+ 0,34
0.001973	1,0008860	0,4439	20,42	20,17	+ 0,25
0.001887	1,0008070	0,4280	18,83	18,17	+ 0,66
0,003173	1,0015366	0,4842	35,82	35,15	+ 0,67
0,001973	1,0008810	0,4465	20,54	20,17	+ 0,37
0,002488	1,0010947	0,4400	25,52	25,61	+ 0,09
0.003179	1,0011854	0,3736	28,05	28,32	+ 0,27
0.003088	1,0017035	0,5516	35,71	39,78	+ 0,07
0,001801	1,0011158	0,6185	29,90	22,80	+ 3,10
0.004074	1,0016860	0,5616	39,31	37,20	+ 2,11
0,001201	1,0007200	0,6000	16,80	14,88	+ 1,92
0.001115	1,0006700	0,5447	14,16	12,30	+ 1,86

Tafel VII. Experimentelle Werthe des Brechungsvermögens für Lösungen.

	Formel.	P	Lösungsmittel.	%	t^0	d_4^t	n_α	n_D	n_β	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$
1. Salpetersäure	NO_3H	63	Wasser	50,48	18,7	1,35946	1,39893	1,40181	1,40857	1,38724	0,50418	0,29344	0,28485
2. Natriumnitrat I.	NO_3Na	85	—	44,35	22,8	1,35774	1,38283	1,38535	1,39134	1,37251	0,44508	0,28196	0,27436
„ II.	—	—	—	16,86	22,8	1,11778	1,34976	1,35183	1,35661	1,34153	0,35826	0,31210	0,30554
3. Calciumchlor. I.	$CaCl_2$	111	—	40,64	25,6	1,39839	1,44000	1,44279	1,44938	1,42863	0,49058	0,31465	0,30651
„ II.	—	—	—	16,75	25,8	1,14281	1,37152	1,37369	1,37876	1,36274	0,37866	0,32509	0,31740
4. Chlorzink I.	$ZnCl_2$	136	—	35,98	26,6	1,35949	1,39977	1,40222	1,40797	1,38983	0,42887	0,29406	0,28764
„ II.	—	—	—	23,00	26,4	1,20930	1,37292	1,37515	1,38026	1,36402	0,38388	0,30838	0,30101
5. Rohrzucker I.	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	—	30,00	22,2	1,12428	1,37878	1,38080	1,38538	1,37078	0,34518	0,33691	0,32989
„ II.	—	—	—	20,00	22,2	1,07837	1,36160	1,36354	1,36798	1,35387	0,33368	0,33532	0,32815
„ III.	—	—	—	10,00	22,2	1,03628	1,34568	1,34756	1,35185	1,33821	0,32269	0,33357	0,32637
6. Kaliumjodid I.	KJ	166	—	55,12	20,0	1,62900	1,43741	—	γ=1,46103	1,41903	0,79215	0,26851	0,25723
„ II.	—	—	—	18,70	20,0	1,15620	1,35810	—	γ=1,37044	1,34850	0,41367	0,31059	0,30142

1—4) v. d. Willigen (Landolt's Tabellen).

5) Obermayer, Wien. Akad. Ber. 61, II, 797.

6) Damien, Ann. de l'école norm. 1881, S. 297.

Tafel VIII. Aus Tafel VII berechnete Werthe.

		Formel.	P	$\frac{n_{,,}-1}{d}$	$p\frac{n_{,,}-1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$
1. Salpetersäure		NO_3H	63	0,2565	16,15	0,2393	15,07
2. Natriumnitrat	I.	NO_3Na	85	0,2203	18,72	0,2114	17,96
„	II.	—	—	0,2184	18,56	0,2120	18,02
3. Calciumchlorid	I.	$CaCl_2$	111	0,2906	32,25	0,2813	31,22
„	II.	—	—	0,2952	32,75	0,2821	31,31
4. Chlorzink	I.	$ZnCl_2$	136	0,2328	31,59	0,2195	29,85
„	II.	—	—	0,2281	31,02	0,2223	30,23
5. Rohrzucker	I.	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	0,3486	119,22	0,3427	117,20
„	II.	—	—	0,3490	119,35	0,3427	117,20
„	III.	—	—	0,3486	119,22	0,3432	117,41
6. Kaliumjodid	I.	KJ	166	0,2171	34,93	0,2016	33,47
„	II.	—	—	0,2143	35,57	0,2013	33,42

Ueber einige Derivate des Kyanmethins;

von

Paul Keller.

Das von Bayer[1]) entdeckte und neuerdings von E. v. Meyer[2]) untersuchte Kyanmethin entsteht, ähnlich wie Kyanäthin aus Cyanäthyl mittelst Kalium oder Natrium, durch die Wirkung derselben Alkalimetalle auf das dem Cyanäthyl homologe Cyanmethyl. Aus dieser analogen Entstehungsweise beider Basen könnte man wohl auf ein sehr ähnliches chemisches Verhalten derselben schliessen, zeigten sich nicht merkwürdigerweise schon bezüglich der Löslichkeit, sowie bei der Einwirkung von Brom auf beide Basen so charakteristische Unterschiede, dass Zweifel an der Richtigkeit jenes Analogieschlusses berechtigt waren. Eine nähere

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 2, 319 u. 4, 176.
[2]) Dies. Journ. [2] 27, 152.

Untersuchung der Derivate des Kyanmethins und besonders seiner Bromderivate versprach, einigen Aufschluss über die Frage zu geben, ob seine chemische Constitution von der des Kyanäthins wesentlich verschieden sei. Auf Veranlassung des Herrn Prof. v. Meyer habe ich die im Folgenden mitgetheilten Versuche unternommen.

Um sicher reines Material zur Verfügung zu haben, stellte ich mir das nöthige Acetonitril selbst dar, denn nur so konnte ich mir über die fabrikmässige Darstellung desselben und über die in dem Cyanmethyl vielleicht vorkommenden Verunreinigungen ein sicheres Urtheil bilden.

Die Darstellung von Acetamid wurde nach verschiedenen Methoden versucht. Nach dem Entwässern von 1 Kgrm. essigsaurem Natron hinterblieben 580 Grm. geschmolzene Masse, die, fein gepulvert und mit 225 Grm. Salmiak innig gemischt, in einer geräumigen Retorte der trockenen Destillation unterworfen wurden.

Das Gemisch schmilzt und erstarrt später wieder, während gleichförmig eine ölige Flüssigkeit übergeht, die in der Vorlage theilweise erstarrt. Da ich durch Fractioniren des Rohproductes nur 71 Grm. reines Acetamid erhielt, so wurde eine andere Darstellungsmethode versucht, die allerdings viel bessere Resultate lieferte.

Ein Kgrm. Eisessig wurde unter Erwärmen mit trocknem Ammoniak gesättigt und im Ammoniakstrom destillirt. Ueber 190° gingen über: als erste Ausbeute 460 Grm. Acetamid. Der Vorlauf wurde nochmals mit Ammoniak gesättigt und lieferte so bei der Destillation eine zweite Ausbeute von 170 Grm. und nach Wiederholung obiger Operation eine dritte Ausbeute von 116 Grm. Acetamid, also im Ganzen 740 Grm. Das so erhaltene schneeweisse Produkt wurde in Portionen bis zu 300 Grm. mit dem gleichen Volumen wasserfreier Phosphorsäure gemischt. Da selbst beim vorsichtigsten Erhitzen einmal Uebersteigen der braunen Masse erfolgt, so liess ich erst das Acetamid in einer am Rückflusskühler befindlichen Retorte erstarren, überschichtete es mit Phosphorsäureanhydrid und brachte es langsam zum

Schmelzen. Nun wurde rasch über freiem Feuer abdestillirt, wobei allerdings viel Essigsäure mit überging, die sich aber leicht durch Magnesiumoxyd entfernen liess, über welchem das Destillat mehrere Stunden stehen blieb und von dem es nicht abfiltrirt, sondern aus dem Oelbade unter Erhitzen bis 150° abdestillirt wurde. Einmalige Rectification des Endproduktes genügt zur vollständigen Reinigung. 250 Grm. Acetamid liefern so 50 Grm. reines Acetonitril. Zur Darstellung von Kyanmethin wurden 20 Grm. reines Natrium fein zerschnitten in eine am Rückflusskühler befindliche, geräumige und mit trockener Kohlensäure gefüllte Retorte gebracht. Der Rückflusskühler war am oberen Ende durch eine 20 Ccm. hohe Quecksilbersäule abgeschlossen, und der ganze Apparat sorgfältig getrocknet. Nun wurden 40 Grm. Acetonitril in die Retorte gebracht und weitere 80 Grm. erst zugefügt, als die nach etwa zehn Minuten beginnende heftige Reaction beendet war. Während der drei Stunden dauernden Einwirkung entwichen Mengen eines Gases, welche Bayer für Aethan zu halten geneigt ist. Eine Untersuchung des Gases gab folgende Zahlen:

	Ursprüngl. Vol.	Druck.	Temp.	Reducirtes Vol.
Angewandtes Gas	81,7	0,2104	11,3	17,49
Nach Luftzusatz	373,0	0,5028	11,68	182,95
Nach Zusatz von Sauerstoff .	405,9	0,5358	11,7	212,19
Nach der Explosion	367,1	0,4967	11,9	177,78
Nach Absorpt. d. Kohlensäure	342,0	0,4711	12,3	160,52
Nach Zusatz von Wasserstoff	478,8	0,6088	12,1	289,38
Nach der Explosion	394,3	0,5242	11,8	201,48

Hieraus ergiebt sich:

	Gefunden.	Berechnet für CH_4.
Angewandtes Gas	17,4962	17,2088
Gebildete Kohlensäure	17,2574	17,2088
Contraction	34,4177	34,4177

Demnach ist das Gas reines Grubengas.

Zur Beendigung der Reaction wurde nun die Retorte unter dem obigen Druck zwei Stunden lang im Oelbade auf 110° erhitzt, und dann das überschüssige Acetonitril (26 Grm. nach Nicotin riechend) bis zur angehenden Sublimation des Kyanmethins (bei 200°) aus dem Oelbade abdestillirt.

Das Produkt wurde in destillirtem Wasser gelöst, auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft, die gelblichen Krystalle abgesaugt und aus absolutem Alkohol (unter Zusatz von etwas Thierkohle) umkrystallisirt. Die Gesammtausbeute betrug 55 Grm. Kyanmethin = 58,5 % des Nitriles.

Bromkyanmethin wurde auf die bekannte Weise durch Schütteln der salzsauren Lösung des Kyanmethins mit Brom dargestellt, das ausfallende schwere, rothe Polybromid des Kyanmethins durch wässrige schweflige Säure entfärbt und in Lösung gebracht. Nach dem Eindampfen dieser Lösung bis zur Hälfte ihres ursprünglichen Volumens fällt man in der Kälte durch concentrirtes, wässriges Ammoniak Monobromkyanmethin aus. Der weisse Krystallbrei wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, aus der man durch Ausschütteln mit Aether noch eine erhebliche Menge Bromkyanmethin gewinnt. Das Produkt kann, wenn es nicht ganz weiss ausfallen sollte, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt oder in bromwasserstoffsaurer Lösung durch Thierkohle entfärbt werden. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes, 142°, stimmte mit dem der früheren Angaben überein, nicht aber sein Verhalten gegen Wasser, das als bestes Lösungsmittel zur Reinigung angegeben wurde. Ich löste 10 Grm. reines Bromkyanmethin in heissem destillirten Wasser. Die Lösung reagirte stark alkalisch, war aber etwas zu verdünnt. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade reagirte sie aber merkwürdigerweise sauer und enthielt Bromammonium. Bromkyanmethin zersetzt sich also beim Erhitzen mit reinem Wasser unter Bildung von Bromammonium. Es ist in ammoniakhaltigem Wasser beständiger, mit Wasser- oder Alkoholdämpfen sehr flüchtig. Beim Kochen mit Ammoniak erfolgt auch Zersetzung.

13 Grm. reines Bromkyanmethin wurden mit 4,38 Grm. Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung im Rohr einen Tag lang auf 150°—160° erhitzt. Ein grosser Theil des Inhaltes war zu gelben Krystallen erstarrt, während der über-

stehende Alkohol stark Ammoniak aushauchte. Die Krystalle wurden in der Kälte abfiltrirt und aus Wasser, in welchem sie sich sehr leicht lösten, umkrystallisirt. Sie waren in absolutem Alkohol sehr schwer, etwas leichter in Aether löslich. Die entwässerten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 136°, erstarrten aber erst bei 90° wieder. Von einer weiteren Untersuchung dieses Körpers wurde Abstand genommen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Bromkyanmethin.

In die Lösung von Bromkyanmethin ($6^1/_2$ Grm.) in Eisessig (20 Grm.) wurde durch Aetzkalk entwässerte salpetrige Säure eingeleitet. Die Lösung färbte sich erst blattgrün, dann roth, und schäumte durch das Entweichen von Stickstoff. Hierbei erwärmte sie sich bedeutend und wurde wieder grün. Nach dem Erkalten hatten sich aus der Eisessiglösung weisse Nadeln abgesetzt, die abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurden. Nach dem Trocknen, Pulvern und nochmaligen Trocknen bei 100° dienten diese Krystalle zu folgenden Analysen:

I. 0,4735 Grm. lieferten 0,462 Grm. CO_2 = 0,126 Grm. C = 26,61 pCt. und 0,1443 Grm. H_2O = 0,016 Grm. H = 3,37 pCt.

II. 0,2445 Grm. lieferten 33,2 Ccm. N bei 17° und 752,7 Mm. Druck = 0,03875 Grm. = 15,84 pCt. N.

III. 0,5075 Grm. lieferten 68,6 Ccm. N bei 18° und 758 Mm. Druck = 0,08059 Grm. = 15,88 pCt. N.

IV. 0,2805 Grm. lieferten 0,1978 Grm. AgBr = 30,01 pCt. Br.

V. 0,1992 „ „ 0,1420 „ „ = 30,33 „ „

Formel.		Berechnet.	Gefunden in Procenten.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_6	72	27,06	26,61	—	—	—	—
H_8	8	3,02	3,37	—	—	—	—
N_3	43	15,78	—	15,84	15,88	—	—
Br	80	30,07	—	—	—	30,01	30,33
O_4	64	24,06	—	—	—	—	—
	266	99,99					

Der Körper hat also folgende Zusammensetzung:

$$C_6H_8BrN_3O_4,$$

und zwar ist er das salpetersaure Salz der Bromoxybase des Kyanmethins: $C_6H_7BrN_2O . NO_2OH$; er schmilzt bei 158° unter Zersetzung. Die von den beschriebenen Krystallen abfiltrirte Eisessiglösung wurde in destillirtes Wasser eingetragen und bei fortwährendem Wasserzufluss so lange über freiem Feuer gekocht, bis sich fast alle Essigsäure mit den Wasserdämpfen verflüchtigt hatte. Aus dieser Lösung krystallisirte dann noch mehr von dem Salz der Bromoxybase aus. Diese wird bei längerem Stehen gelb (setzt sich also wahrscheinlich in einen Nitrokörper um), enthält viel Krystallwasser, ist unlöslich in Aether, schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in Wasser und giebt in wässriger Lösung mit concentrirter Kalilauge schon in der Kälte ohne Abscheidung von salpetriger Säure einen weissen, käsigen Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt feine, federartige Krystalle darstellt.

Silbersalz der Bromoxybase.

1,2 Grm. der aus Bromkyanmethin durch salpetrige Säure dargestellten Krystalle wurden in warmem destillirtem Wasser gelöst, mit überschüssigem salpetersaurem Silber versetzt, und nicht viel Ammoniak zugefügt. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure und bei Lichtabschluss zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle wurden abgesaugt, gepresst und analysirt. Das Salz zersetzt sich beim Umkrystallisiren und am Lichte. Es ist deshalb sehr schwer ganz rein zu erhalten.

Elementaranalyse:

I. 0,3320 Grm. Substanz lieferten 0,0715 Grm. H_2O und 0,2885 Grm. CO_2 = 0,0079 Grm. H und 0,0786 Grm. C = 2,3 pCt. H und 23,6 pCt. C.

II. 0,3167 Grm. Subst. lieferten 0,2747 Grm. CO_2 = 0,0749 Grm. C = 23,65 pCt. C.

III. 0,2120 Grm. lieferten 0,1298 Grm. AgBr = 26,0 pCt. Br.

IV. 0,2395 Grm. lieferten 19,44 Ccm. N bei 20° und 757 Mm. Druck = 0,0226 Grm. N = 9,4 pCt. N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	23,22	23,6	23,65	—	—
H_6	6	1,93	2,3	—	—	—
Br	80	25,82	—	—	26,0	—
Ag	108	34,84	—	—	—	—
N_2	28	9,03	—	—	—	9,4
O	16	5,16	—	—	—	—
	310	100,00				

Dieses Salz hat demnach folgende Zusammensetzung:

$$C_6H_6BrAgN_2O.$$

Da der Versuch, aus der durch salpetrige Säure erhaltenen Bromoxybase das Brom durch Zink und verdünnte Schwefelsäure zu entfernen, nur wenig befriedigende Resultate ergab, so wurde die Base in essigsaurer Lösung mit Zink behandelt.

Die Flüssigkeit erwärmte sich bedeutend, eine lebhafte Gasentwicklung fand statt. Das Zink wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft; es hinterliess einen gelben, amorphen Rückstand, der nach dem Extrahiren mit absolutem Alkohol vollständig weiss wird. Nach dem Waschen mit Chloroform oder mit Benzol verblieben farblose Krystalle. Das gebrauchte Benzol schied beim Eindampfen bräunliche, feine Nadeln ab. Leider musste wegen zu geringer Ausbeute von einer weiteren Untersuchung dieses Produktes Abstand genommen werden.

Einwirkung von Chlor auf Kyanmethin.

Kyanmethin (5 Grm.) wurde in Chloroformlösung am Rückflusskühler mit Chlor behandelt.

Der Retorteninhalt erwärmt sich von selbst bis zum Sieden des Chloroforms, während Ströme von Salzsäure entweichen. Zur Beendigung der Reaction wird die Retorte noch etwas im Wasserbade erwärmt, und dann das Chloroform abdestillirt. Der Rückstand wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und mit etwas Thierkohle entfärbt. Das ent-

standene farblose Salz sublimirt bei 200° unter Bräunung ohne zu schmelzen, und ist sehr unbeständig.

Elementaranalyse:

I. 0,6766 Grm. lieferten 0,8150 Grm. CO_2 = 0,222 Grm. C = 32,84 pCt. C und 0,3125 Grm. H_2O = 0,0347 Grm. H = 5,13 pCt.

II. 0,3957 Grm. lieferten 0,4775 Grm. CO_2 = 0,1302 Grm. = 32,9 pCt. C und 0,161 Grm. H_2O = 0,018 Grm. H = 4,52 pCt.

III. 0,2290 Grm. gaben 0,4316 Grm. AgCl = 46,62 pCt. Cl.

IV. 0,3687 Grm. lieferten 56,5 Ccm. N bei 13° und 761,5 Mm. Druck = 0,06785 Grm. N = 18,4 pCt. N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	31,51	32,84	32,90	—	—
H_8	8	3,50	5,13	4,52	—	—
Cl_3	106,5	46,60	—	—	46,62	—
N_3	42	18,38	—	—	—	18,4
	228,5	99,99				

Das Salz hat demnach — wennschon einige analytische Werthe nicht gut stimmen — wahrscheinlich folgende Zusammensetzung:

$$C_6H_8ClN_3 . Cl_2$$

ist also ein Dichlorid des Monochlorkyanmethins.

Für diese Annahme sprechen auch folgende Thatsachen. Das Salz giebt selbst im Exsiccator schon Chlor ab, ebenso beim Umkrystallisiren aus Wasser und geht im letzten Fall in salzsaures Monochlorkyanmethin $C_6H_8ClN_3 . HCl$ über, wie folgende Analysen des umkrystallisirten Produktes vermuthen lassen.

I. 0,2397 Grm. gaben 0,1011 Grm. H_2O = 0,01123 Grm. H = 4,68 pCt. H.

II. 0,484 Grm. enthielten 0,1781 Grm. Cl = 36,7 pCt.

III. 0,312 Grm. gaben 56,6 Ccm. N bei 14° und 768 Mm. Druck = 0,06818 Grm. = 21,8 pCt. N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_6	72	37,11	—	—	—
H_9	9	4,64	4,68	—	—
Cl_2	71	36,60	—	36,7	—
N_3	42	21,65	—	—	21,8
	194	100,00			

Das Dichlorid des Monochlorkyanmethins wird in wässriger Lösung von concentrirtem Ammoniak, ähnlich dem Bromkyanmethin, weiss und krystallinisch gefällt.

Dieser Niederschlag, der in kaltem Wasser und in kaltem Benzol sehr schwer löslich ist, wurde abgesaugt, im Vaccum getrocknet, aus heissem Benzol umkrystallisirt und analysirt. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle ist 159°.

Elementaranalyse:

I. 0,3403 Grm. Subst. lieferten 0,5665 Grm. CO_2 = 0,1545 Grm. C = 45,4 pCt. C und 0,1676 Grm. H_2O = 0,0186 Grm. H = 5,47 pCt. H.

II. 0,1347 Grm. lieferten 31,2 Ccm. N bei 13,5° und 742 Mm. Druck = 0,03647 Grm. N = 27,03 pCt. N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C_6	72	45,71	45,4	—
H_8	8	5,09	5,4	—
Cl	35,5	22,54	—	—
N_3	42	26,66	—	27,03
	157,5	100,00		

Die Krystalle bestanden also aus Monochlorkyanmethin, $C_6H_8ClN_3$ und waren mit den von Al. G. Bayer[1]) beschriebenen identisch.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Chlorkyanmethindichlorid.

Nachdem die Einwirkung des Chlors auf Kyanmethin in der oben beschriebenen Weise stattgefunden hatte, wurde das Chloroform abdestillirt, der weisse Retorteninhalt in Eisessig gelöst, und trockne salpetrige Säure eingeleitet. Es trat geringe Erwärmung und intensiv blutrothe Färbung ein, die indessen beim Erwärmen des Retorteninhaltes in hellgelb überging, und nun entwich während des weiteren Einleitens von salpetriger Säure massenhaft Stickstoff, und die Flüssigkeit erwärmte sich während der Reaction von selbst noch weiter. Die grüne Lösung wird nach Beendigung der Reaction zur Entfernung der überschüssigen gelösten salpetrigen

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 4, 176.

Säure auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis sie fast farblos geworden ist. Lässt man diese Lösung etwa zwei bis drei Wochen im Exsiccator über concentrirter Kalilauge stehen, so scheiden sich farblose Krystalle aus derselben ab, die sich aber in Berührung mit feuchter Luft sofort zersetzen. Sie wurden von der sehr dickflüssigen Mutterlauge rasch abgepresst, über Schwefelsäure noch etwas getrocknet, mit Petroleumäther während des Pulverns gewaschen, auf einem Filter gesammelt und im Exsiccator vom Petroleumäther befreit. Das Salz riecht stark nach Moschus und zeigt mit Eisenvitriol und Schwefelsäure deutlich die Salpetersäurereaction. Diese Krystalle schmelzen bei 153° unter Bräunung. Die Analyse derselben führte zu der Formel: $C_6H_7ClN_2O(NO_2OH)$. Der Körper ist das salpetersaure Salz der Chloroxybase des Kyanmethins.

Elementaranalyse:

I. 0,5270 Grm. lieferten 0,6400 Grm. CO_2 = 0,1745 Grm. C = 33,12 pCt. C und 0,1950 Grm. H_2O = 0,02166 Grm. H = 4,11 pCt. H.

II. 0,2987 Grm. gaben 0,1953 Grm. AgCl = 16,4 pCt. Cl.

III. 0,4232 Grm. lieferten 67,6 Ccm. N bei 24° und 753 Mm. Druck = 0,0773 Grm. N = 18,26 pCt. N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_6	72	32,50	33,12	—	—
H_8	8	3,61	4,11	—	—
Cl	35,5	16,03	—	16,4	—
N_3	42	18,96	—	—	18,26
O_4	64	28,89	—	—	—
	221,5	99,99			

Bringt man diese Krystalle oder die essigsaure Mutterlauge derselben in kaltes, destillirtes Wasser, so entsteht sofort eine gelbe, klebrige Masse, die sich in verdünntem heissen Alkohol und in concentrirtem wässrigen Ammoniak leicht löst.

Wird die alkoholische Lösung der flüssigen Base mit Thierkohle entfärbt und in Wasser eingetragen, so erstarrt die entstehende milchige Flüssigkeit nach längerem Verweilen im Exsiccator krystallinisch. Auch die reine alkoho-

lische Lösung erstarrt in demselben nach einiger Zeit und liefert schöne Krystallnadeln. Digerirt man deren wässrige Lösung mit Cyankupfer, so bildet sich ein gelbes Kupfersalz.

Einwirkung von cyansaurem Phenyl auf Kyanmethin.

Der zu den nächsten Versuchen nöthige Cyansäurephenyläther wurde auf folgende Weise dargestellt. In einer mit Rückflusskühler verbundenen Kochflasche befanden sich 100 Grm. reines Anilin.

Mittels Tropftrichters liess ich langsam unter fortwährendem Schütteln und unter Erwärmen auf dem Wasserbade 64 Grm. Chlorkohlensäureäther eintropfen. Nach dem Eintragen wurde die Masse noch zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten mit salzsäurehaltigem Wasser so lange geschüttelt, bis sich ein brauner, fester Körper, der Carbanilidsäureäther, abschied, und dieser mit kaltem destillirten Wasser gut ausgewaschen. Da der Körper schon bei 51° schmilzt, so konnte er nur im Exsiccator unter mehrmaligem, sorgfältigen Pulvern getrocknet werden.

Ich erhielt eine Gesammtausbeute von 82 Grm. Diese wurden mit 100 Grm. Phosphorsäureanhydrid innig gemischt der Destillation unterworfen und gaben so 20 Grm. Cyansäurephenyläther.

6 Grm. des letzteren wurden in Benzol gelöst und mit 5 Grm. trockenem gepulverten Kyanmethin eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten schieden sich viele farblose Krystalle ab, die einen vom Kyanmethin verschiedenen Habitus zeigten und den Schmelzpunkt 225° besassen. Sie lösten sich wenig in heissem Benzol, Alkohol und Choroform.

Da diese Nadeln auch unter dem Mikroskop vollständig homogen erschienen, so wurden sie nur abgesaugt, abgepresst, bei 100° und unter dem Exsiccator getrocknet und zu folgenden Analysen benutzt:

Elementaranalyse:

I. 0,2103 Grm. Subst. lieferten 0,4982 Grm. CO_2 = 0,1359 Grm. C = 64,60 pCt. C und 0,1225 Grm. H_2O = 0,01361 Grm. H = 6,4 pCt. H

II. 0,1545 Grm. Subst. gaben 31 Ccm. N bei 18° und 756 Mm. Druck = 0,03628 Grm. = 23,4 pCt. N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C_{18}	156	64,46	64,6	—
H_{14}	14	5,78	6,4	—
N_4	56	23,14	—	23,4
O	16	6,61	—	—
	242	99,99		

Aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich, dass Kyanmethin und cyansaures Phenyl sich direct vereinigt haben. Aehnlich, wie aus cyansaurem Phenyl und Ammoniak Phenylharnstoff $\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ entsteht, so bildet sich hier aus dem Cyansäurephenyläther und Kyanmethin $C_6H_7N_2 . NH_2$ ein Phenylharnstoff, in dem ein Wasserstoffatom durch den Atomcomplex $C_6H_7N_2$ ersetzt ist. Die Constitutionsformel dieses Körpers dürfte demnach folgende sein:

$$\left.\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ H \\ C_6H_7N_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Man kann diese Verbindung als Carbanilidokyanmethin bezeichnen.

Wird diese Verbindung in salzsaurer Lösung mit Brom geschüttelt, so fällt, ähnlich wie bei der Darstellung von Bromkyanmethin, ein gelber amorpher Körper aus, der mittelst schwefliger Säure vom überschüssigen Brom befreit wurde und nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und nach Entfärbung mit Thierkohle zu folgenden Analysen diente. Das Produkt schmilzt bei 238° unter Bräunung.

Elementaranalyse:

I. 0,199 Grm. Substanz lieferten 0,2860 Grm. CO_2 = 0,078 Grm. C = 39,1 pCt. C. Die Bestimmung des H verunglückte.

II. 0,1551 Grm. Substanz lieferten 18,8 Ccm. N bei 23,5° und 757 Mm. Druck = 0,02164 Grm. N = 13,95 pCt. N.

III. 0,1670 Grm. Substanz lieferten 0,1605 Grm. AgBr, entsprech. 40 pCt. Br.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{13}	156	39,00	39,1	—	—
H_{12}	12	3,00	—	—	—
N_4	56	14,00	—	13,95	—
Br_2	160	40,00	—	—	40,0
O	16	4,00	—	—	—
	400	100,00			

Der Körper ist also ein Dibromderivat des vorigen und hat die Zusammensetzung: $C_{13}H_{12}N_4Br_2O$.

Sind nun die beiden in das Carbanilidokyanmethin eingetretenen Atome Brom im Kyanmethinradical oder im Phenyl substituirt? Um das zu erörtern, suchte ich zuerst über die Constitution des Ausgangsmaterials etwas Näheres zu erfahren. Ich schloss deshalb das Carbanilidokyanmethin, um es in seine Bestandtheile zu spalten, mit concentrirter Salzsäure in ein Rohr ein und erhitzte drei Stunden lang auf 180°—200°. Beim Oeffnen des Rohres war Druck vorhanden, und in der Flüssigkeit beobachtete ich eine gleichmässige Entwicklung von Kohlensäure. Ausserdem enthielt die Flüssigkeit viel salzsaures Anilin, welches durch die Chlorkalkreaction deutlich nachgewiesen wurde. Offenbar war also die Zersetzung entsprechend folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$\left.\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ H \\ C_6H_7N_2 \end{matrix}\right\} N + 2\,HCl + H_2O = CO_2 + C_6H_9N_3 . HCl + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl.$$

Es kann sich also ausser Anilin und Kohlensäure nur noch Kyanmethin gebildet haben.

Einwirkung von Cyansäurephenyläther auf Bromkyanmethin.

7,5 Grm. frisch gefälltes, im Exsiccator und im Luftbad bei 100° gut getrocknetes Monobromkyanmethin wurden in eine trockne Kochflasche gebracht und auf dasselbe

4,5 Grm. in Benzol gelöstes cyansaures Phenyl filtrirt. Beides wurde unter fleissigem Umschütteln eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die filzigen Krystalle abgesaugt und mit kaltem Benzol gewaschen. Sie zeigten aber nach dem Trocknen keinen constanten Schmelzpunkt und wurden deshalb, da ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkrystallisiren nicht gefunden werden konnte, drei Mal mit heissem absoluten Alkohol extrahirt. Die ungelöst zurückbleibenden Nadeln schmolzen bei 190°. Beim Schmelzen bildeten sich Blasen und die Substanz färbte sich gelb. Aus dem Alkohol krystallisirte zweierlei aus, denn diese Krystalle zeigten keinen constanten Schmelzpunkt (bei 182° theilweise, bei 206° erst vollständige Schmelzung). Der Analyse wurde der in absolutem Alkohol ungelöst gebliebene Theil der Krystalle unterworfen.

Elementaranalyse:

I. 0,2105 Grm. Subst. lieferten 0,3700 Grm. CO_2 = 0,1009 Grm. C = 47,98 pCt. C und 0,0885 Grm. H_2O = 0,0098 Grm. H = 4,65 pCt. H.

II. 0,2470 Grm. Substanz lieferten 34,8 Ccm. N bei 9° und 767 Mm. Druck = 0,0427 Grm. N = 17,3 pCt. N.

III. 0,3515 Grm. Substanz lieferten 0,2042 Grm. AgBr, entsprech. 24,72 pCt. Br.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_{13}	156	48,60	47,98	—	—
H_{13}	13	4,05	4,65	—	—
N_4	56	17,44	—	17,3	—
Br	80	24,92	—	—	24,72
O	16	4,98	—	—	—
	321	99,99			

Wenn auch diese Analyse zeigt, dass der Körper wegen der Unmöglichkeit, ihn umkrystallisiren zu können, noch nicht ganz rein war, so ergiebt sich aus derselben doch, dass nur Carbanilidobromkyanmethin:

$$C_6H_3BrN_3 . C_7H_5NO = \left.\begin{matrix} CONH.C_6H_5 \\ H \\ C_6H_8BrN_2 \end{matrix}\right\} N$$

bei obigem Processe entstanden sein kann. Was entsteht, wenn diese Base mit Brom weiter behandelt wird, das oben beschriebene Dibromcarbanilidokyanmethin oder eine isomere Verbindung? Um diese Frage zu lösen, wurde Carbanilidobromkyanmethin in heisser concentrirter Salzsäure gelöst (in verdünnter ist es zu schwer löslich). Beim Erkalten trübt sich diese Lösung, deshalb wurde zu der noch warmen Lösung unter Umrühren Brom in kleinen Portionen gefügt, welches heftig einwirkte. Da ich fand, dass wässrige schweflige Säure, statt das überschüssige Brom zu entfernen, einen weissen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Niederschlag erzeugte, so wurde das Brom nur durch Erhitzen über freiem Feuer entfernt. Es verblieb eine gelbliche, beim Erkalten sich trübende Flüssigkeit und ein amorpher, dem Polybromkyanmethin ähnlicher Körper, dem aber selbst durch Kochen mit wässriger schwefliger Säure kein Brom entzogen werden konnte. In heissem Eisessig löste sich der Körper nur wenig und gab, mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, schon in der Kälte Brom ab, indem er sich löste. Die wenigen Krystalle, welche aus Eisessig erhalten wurden, schmolzen unter Zersetzung bei 257°, sind also kein Dibromcarbanilidokyanmethin, wie auch aus folgenden, allerdings wegen Mangel an Substanz ungenauen Analysen hervorgeht.

I. 0,0786 Grm. Subst. lieferten 0,0985 Grm. CO_2 = 0,0268 Grm. C = 34,0 pCt. C und 0,0315 Grm. H_2O = 0,0035 Grm. H = 4,00 pCt. H.

II. 0,146 Grm. gaben 0,1672 Grm. AgBr = 48,7 pCt. Br.

Ein Dibromcarbanilidobromkyanmethin, $C_{12}H_{11}N_4Br_3O$, würde 32,56 pCt. C, 2,3 pCt. H und 50,1 pCt. Br enthalten.

Diese Bromderivate des Carbanilidokyanmethins sind ein gutes Beispiel dafür, wie die Natur chemischer Verbindungen durch den Einfluss der Wasserstoff substituirenden Stoffe verändert wird, hier in's Besondere, wie durch den successiven Eintritt von Brom die Löslichkeit immer mehr und mehr verringert wird.

Wie Chlorkohlensäureäther aus Kyanäthin Carboxäthylkyanäthin[1]) erzeugt, und wie dieses mit Anilin zu Carb-

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 116.

anilidokyanäthin zusammentritt, so entsteht auch aus Kyanmethin und Chlorkohlensäureäther ein ähnliches Produkt; dasselbe liefert mit Anilin warzenförmige, in heissem Alkohol schwer lösliche Krystalle.

Aus Kyanmethin und nascirender Ameisensäure hoffte ich eine Isocyanverbindung: $(C_6H_7N_2)NC$ zu erhalten. Ich löste zu diesem Zwecke Kyanmethin in alkoholischer Kalilauge und liess am Rückflusskühler Chloroform zufliessen. Nachdem ich das Gemisch $1^1/_2$ Tage auf dem Wasserbade erhitzt hatte, wurde das ausgeschiedene Chlorkalium und Cyankalium abfiltrirt. Die Mutterlauge hinterliess nach dem Eindunsten bräunliche Krystalle vom Schmelzpunkt 180°, also enthielt dieselbe viel unverändertes Kyanmethin. Es scheint nur ein sehr kleiner Theil des Kyanmethins verändert worden zu sein. Für eine Zersetzung spricht wenigstens der nach dem Abdestilliren des Alkohols auftretende penetrante Geruch nach Isocyanverbindungen, der während eines Controlversuches bei Zersetzung von Chloroform durch alkoholisches Kali nicht auftrat.

Einwirkung von Zinkmethyl auf Bromkyanmethin.

10 Grm. frisch dargestelltes Zinkmethyl wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Bromkyanmethin in ein mit Kohlensäure gefülltes Rohr eingeschlossen und drei Stunden lang im Oelbade auf 130° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich unter einigem Druck ein farbloses, brennbares, wenig nach Zinkmethyl riechendes Gas, vielleicht Methylamin. Die überstehende farblose Flüssigkeit, unzersetztes Zinkmethyl, wurde in Kohlensäureatmosphäre abgegossen, und die Krystalle, die in Wasser schwer löslich waren, gewaschen und auf einem Filter gesammelt. Das Waschwasser enthielt viel Brom. Nach dem Extrahiren mit heissem, absolutem Alkohol hinterblieb ein weisses, körniges Pulver. Aus dem Alkohol schieden sich farblose, rhombische, schön ausgebildete Krystalle ab, die aus dem Brachypinakoid und Makrodoma bestanden. Sie erwiesen sich als sehr bromhaltig und zeigten den Schmelzpunkt 120°. Ich konnte nur wenige

Bestimmungen[1]) ausführen, aber keine Formel daraus ableiten.

Einfluss des Druckes auf die Entstehung von Kyanmethin.

Die Bildung des Kyanmethins ist jedenfalls nicht ein einfacher, chemischer Process, sondern besteht aus einer Reihe von aufeinander folgenden Vorgängen. Daher ist es erklärlich, dass man wechselnde Ausbeuten bekommt, dass es nicht möglich ist, eine bestimmte Zersetzungsgleichung aufzustellen, und dass während der Operation sehr viel auf den im Apparate herrschenden Druck, oder, mit anderen Worten, auf die Schnelligkeit ankommt, mit welcher die Umsetzung erfolgt.

Um den Einfluss des Druckes auf die Reaction zu studiren, erhitzte ich 120 Grm. reines Acetonitril und 15 Grm. Natrium in einem Autoclaven mit Manometer auf 130°. Bei dieser Temperatur herrschte in dem Apparate ein Druck von 11 Atmosphären. Beim Oeffnen zeigte sich, dass Alles zu einer schneeweissen Krystallmasse erstarrt war. Diese wurde in destillirtem Wasser gelöst und die Lösung nach dem Filtriren auf dem Wasserbade zur Krystallisation gebracht. Die so erzeugten farblosen Prismen entwickelten mit Alkohol und Schwefelsäure deutlichen Geruch nach Essigäther, zeigten auch mit Eisenchlorid Essigsäurereaction und gaben in concentrirter Lösung mit salpetersaurem Silber einen krystallinischen, weissen Niederschlag, der abfiltrirt, getrocknet und zu einer Silberbestimmung benutzt wurde. Beim Trocknen war eine geringe Bräunung eingetreten.

Analyse:

0,162 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,107 Grm. metallisches Silber, entsprechend 66,0 pCt. Ag.

Essigsaures Silber enthält 64,7 pCt. Ag.

---

[1]) Analysen:

I. 0,2511 Grm. Subst. lieferten 0,3110 Grm. CO_2 = 0,0848 Grm. C = 33,38 pCt. C und 0,1183 Grm. H_2O = 0,01314 Grm. H = 5,23 pCt. H.

II. 0,2895 Grm. Substanz gaben 50,6 Ccm. N bei 18° und 758 Mm. Druck = 0,0594 Grm. N = 20,53 pCt. N.

III. 0,607 Grm. Subst. erzeugten 0,384 Grm. AgBr = 26,92 pCt. Br.

Die beim Trocknen eingetretene Bräunung der Substanz erklärt den etwas grösseren Silbergehalt derselben.

Das Produkt war also wesentlich essigsaures Natron, welches sich vielleicht durch Mitwirkung der im Apparate sich findenden Feuchtigkeit gebildet hatte. Ich änderte deshalb obigen Versuch dahin ab, dass der Apparat zuvor mit trockner Kohlensäure gefüllt und längere Zeit, 6 Stunden ungefähr, auf 120° bis 130° erhitzt wurde. Auch hierbei war kein Kyanmethin gebildet worden. Es wäre noch der Fall denkbar gewesen, dass das Natrium bei der Darstellung nur den nöthigen Druck durch theilweise Zersetzung des Cyanmethyls erzeugte, und dass durch diesen und durch die gleichzeitige Temperaturerhöhung eine Polymerisirung des noch unzersetzten Acetonitrils bewirkt würde. Längeres Erhitzen des Nitrils allein im geschlossenen Rohre auf 100°, auf 150° und auf 200° ergab jedoch ein negatives Resultat.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass Druck und Temperaturerhöhung allein nicht die Ursache der Bildung von Kyanmethin sein können, dass vielmehr Natrium dazu nöthig ist. Der herrschende Druck beeinflusst aber die Ausbeute, und war dieselbe am grössten bei einem Gesammtdruck von 950 bis 1000 Mm. Quecksilber. Bei höherem Drucke, im Autoclaven z. B., wirkt das Natrium, wie Versuche bei der Darstellung des Kyanäthins vermuthen lassen, nicht polymerisirend, sondern substituirend auf das Cyanmethyl ein. Wahrscheinlich wirkt dann das Natrium entsprechend folgender Gleichung: $2CH_3.CN + 2Na = CH_2NaCN + NaCN + CH_4$.

Aus Acetonitril und Natrium bildet sich also ein Cyanmethyl, in dem ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt ist, ferner Cyannatrium und Methan. Das letztere bildet sich auch bei der Darstellung des Kyanmethins, wie eingangs nachgewiesen wurde. Löst man nun den Inhalt des Autoclaven in Wasser, so zerfällt die obige, sehr unbeständige Verbindung wieder. Acetonitril wird regenerirt, gemäss der Formel: $CH_2Na.CN + H_2O = CH_3.CN + NaOH$, und Natronlauge bildet sich; beide setzen sich um in essigsaures

Natron und Ammoniak nach der Gleichung: $CH_3.CN + NaOH + H_2O = CH_3.COONa + NH_3$.

Der Geruch nach Ammoniak war bei dem Eindampfen der Lösung aus dem Autoclaven deutlich bemerkbar und tritt auch bei der Darstellung des Kyanmethins auf. Hieraus kann man schliessen, dass bei der Entstehung von Kyanmethin ein, wenn auch nur kleiner, Theil der Reaction in obigem Sinne verläuft.

Die Resultate vorstehender Arbeit lassen sich kurz folgendermaassen zusammenfassen:

I. Das Kyanmethin enthält, wie das Kyanäthin, ein Stickstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen als Amid verbunden, wie sein Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen cyansaures Phenyl beweist.

II. Bromkyanmethin bildet sich schon durch Schütteln der Kyanmethinlösung mit Brom, Bromkyanäthin[1]) bedarf zu seiner Entstehung einige Stunden dauerndes Erhitzen von Kyanäthin und Brom im geschlossenen Rohre.

III. Im Bromkyanmethin ist das Brom sehr fest gebunden[2]), im Bromkyanäthin leicht durch andere Radicale ersetzbar.

IV. Kyanmethin liefert mit Chlor ein Chlorkyanmethindichlorid, Kyanäthin bei gleicher Behandlung Trichlorkyanäthin.[3])

V. Werden beide Chlorverbindungen mit salpetriger Säure in gleicher Weise behandelt, so liefert Chlorkyanmethindichlorid das salpetersaure Salz einer Monochloroxybase des Kyanmethins, Trichlorkyanäthin die diesem entsprechende Trichloroxybase.

Hieraus darf gefolgert werden, dass die chemische Constitution des Kyanmethins von der des Kyanäthins verschieden ist.

Diese Verschiedenheit von Kyanmethin und Kyanäthin

---

[1]) C. Riess, dies. Journ. [2] **30**, 146.
[2]) Vergl. E. v. Meyer, das. [2] **26**, 357.
[3]) C. Riess, a. a. O. S. 162.

zeigt auf's Neue, wie trügerisch Analogieschlüsse sein können; man ersieht daraus, dass aus gleicher Entstehungsweise nicht immer gleiches Verhalten und gleichartige Constitution gefolgert werden dürfen.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, December 1884.

Ueber Meta-Nitromandelsäure und einige Derivate der Mandelsäure;

von

Carl Beyer.

Zu denjenigen Säuren, welche wegen ihrer Beziehungen zur Indigogruppe das besondere Interesse des Chemikers verdienen, der O-Nitro- und Amido-Phenylessigsäure, -Zimmtsäure, -Benzoylcarbonsäure etc. dürfte auch die bisher noch nicht dargestellte O-Nitro- und Amidomandelsäure zu zählen sein; wird ja bekanntlich das Dioxindol als das innere Anhydrid dieser letzteren Säure angesprochen, freilich ohne dass für diese Annahme ein directer experimenteller Beweis vorläge.

Diesen Beweis zu erbringen, wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche angestellt, die, wenn sie auch das angestrebte Ziel nicht erreichten, doch einiges Interesse darbieten dürften.

Die Mandelsäure selbst lässt sich nicht nitriren. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie nach Liebig[1]) zu Benzaldehyd und Kohlensäure, durch verdünnte nach Zincke und Hunnäus[2]) zu Benzoylcarbonsäure oxydirt. Es wurde deshalb zunächst versucht, durch Nitriren des vielleicht gegen Salpetersäure widerstandsfähigeren Mandelsäureäthyläthers zu einer Nitromandelsäure zu gelangen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 18, 321.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1488.

Zur Darstellung dieses Aethers und anderer Derivate der Mandelsäure habe ich mich mit Vortheil einer von Pinner und Klein[1]) unlängst aufgefundenen Reaction bedient. Wird nach diesen Forschern trockenes Salzsäuregas in ein trocknes Gemisch gleicher Moleküle Säurenitril und Alkohol eingeleitet, so entsteht ein basischer Körper, der als der Aether einer Säure aufgefasst werden kann, deren Carbonylsauerstoffatom durch Imid ersetzt ist:

$$R.CN + C_2H_5OH + HCl = R.C(NH)OC_2H_5.HCl$$

Dieser sogenannte Imidoäther wäre nun ein Analogon der Amidine $R.C(NH)NH_2$ und der Imidchloride von Wallach $R.C(NH)Cl$, die ebenfalls als Derivate hypothetischer Imidosäuren $R.C(NH)OH$ anzusprechen sind. Schon durch Wasser werden die Imidoäther leicht und glatt in Derivate der entsprechenden Carbonsäuren übergeführt.[2])

Salzsaurer Phenyloxyacet-Imidoäther.

Wie ich schon in einer vorläufigen Mittheilung in diesem Journal (Band 28, S. 190) mittheilen konnte, lässt sich die geschilderte Reaction auch auf das Nitril der Mandelsäure d. i. die Blausäureverbindung des Benzaldehyds $C_6H_5CH(OH)CN$ anwenden.

Zur Darstellung derselben bediente ich mich der von Urech[3]) angegebenen Methode, deren Prinzip die Anwendung von nascirender Blausäure ist, und die von Spiegel[4]) sowie von Tiemann[5]) mit Vortheil wieder angewandt worden ist.

Ein Mol. Cyankalium wurde mit Wasser befeuchtet

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1890; 11, 4, 764, 1475, 1825 u. s. w.

[2]) Der Entdeckung von Pinner u. Klein voraus geht eine von Beckurts u. Otto (Ber. Berl. chem. Ges. 9, 1590) gemachte Mittheilung, wonach man von den Nitrilen in der Weise zu den zugehörigen Säureäthern gelangen könne, indem man in das Gemisch des Nitrils mit dem betr. Alkohol Salzsäuregas leite und das Produkt in Wasser giesse, der gesuchte Aether scheide sich dabei aus.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 164, 258.

[4]) Ber. Berl. chem. Ges. 14, 235, 249.

[5]) Das. S. 1965.

und mit einem Mol. in Aether gelösten Benzaldehyd überschichtet, und nun tropfenweise unter Abkühlen Salzsäure von 1,15 spec. Gewicht in der zur Zersetzung des Cyankaliums erforderlichen Menge zufliessen gelassen. Nach Beendigung der Reaction, die man durch stetes Umschütteln unterstützt hat, trennt man die obere, roth gefärbte, ätherische Schicht von der unteren, wässrigen und der Salzmasse. Die erstere enthält das gebildete Cyanhydrin, welches nach dem Verdunsten des Aethers als braunrothes Oel zurückbleibt.

Zur weiteren Verarbeitung kann übrigens sofort die ätherische Lösung benutzt werden. Fügt man zu derselben die moleculare Menge absoluten Alkohols und leitet unter Abkühlen trockne Salzsäure ein, so beginnt bald die Abscheidung von weissen Nädelchen, die sich bald derart vermehren, dass das Ganze zu einem Kuchen erstarrt. Der ausfallende Körper ist der neue Imido-Aether.

Die Ausbeute ist eine gute; aus 100 Gramm Benzaldehyd erhielt ich stets 80 Gramm der neuen Verbindung. — Die Reaction erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH(OH)CN + C_2H_5OH + HCl =$$
$$C_6H_5CH(OH)C(NH)OC_2H_5 . HCl.$$

Zur Reinigung wird die Masse mehrmals mit Aether gewaschen und über Kalilauge und Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Der Schmelzpunkt der so behandelten Substanz liegt bei 120°. Zur Analyse wird der salzsaure Aether derart gereinigt, dass in die ätherische Lösung des unten beschriebenen freien Aethers trocknes Salzsäuregas geleitet wurde. Die ausfallenden Nadeln wurden wie oben gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt nun bei 124°—125°.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

1) 0,2859 Grm. Substanz gaben 0,1754 Grm. H_2O und 0,5790 Grm. CO_2.

2) 0,2435 Grm. Substanz gaben 14,8 Ccm. N bei 25° und 756 Mm. Druck.

3) 1,0050 Grm. Substanz gaben 0,6858 Grm. AgCl = 0,1696 Grm. Cl.

Berechnet für $C_6H_5CH.(OH)C.NH.OC_2H_5.HCl$.					Gefunden.		
					1.	2.	4.
C_{10}	=	120	=	55,68 %	55,23	—	—
H_{14}	=	14	=	6,50 „	6,82	—	—
N	=	14	=	6,50 „	—	6,74	—
O_2	=	32	=	14,85 „	—	—	—
Cl	=	35,5	=	16,47 „	—	—	16,87
		215,5		100,00			

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der salzsaure Aether unlöslich. Nur in heissem Alkohol löst er sich ziemlich leicht, krystallisirt aber daraus schlecht. Mit Wasser, in dem er sich anfangs zur klaren Flüssigkeit löst, zersetzt er sich sehr bald, ebenfalls mit der Feuchtigkeit der Atmosphäre, vor der er sorgfältig bewahrt werden muss. Die Zersetzung erfolgt in der unten beschriebenen Weise. Etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, lässt der salzsaure Imidoäther eine Gasentwicklung bemerken. Wird das Salz im Oelbad kurze Zeit auf 140° erhitzt und das entweichende Gas in eine mit einer Kältemischung umgebene Vorlage geleitet, so condensirt es sich in letzterer zu einer wasserklaren beweglichen Flüssigkeit, die an ihrem niedern Siedepunkte und dem grünen Flammensaum beim Verbrennen als Chloräthyl erkannt wird. Der Rückstand wurde aus siedendem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, woraus er in kleinen rhombischen Täfelchen sich abschied. In seinem weiteren Verhalten erwies er sich als das Mandelsäureamid. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH(OH)C(NH)OC_2H_5.HCl = \\ C_6H_5CH(OH)CONH_2 + C_2H_5Cl.$$

Das Mandelsäureamid

zeigte in den oben beschriebenen Täfelchen den Schmelzpunkt 132° und erwies sich auch sonst als vollkommen identisch mit dem aus dem unten beschriebenen Mandelsäureäther erhaltenen Amid. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen.

0,4908 Grm. Substanz gaben 41,2 Ccm. feuchten N bei 21° und 753 Mm. Druck.

Berechn. für $C_6H_5CH(OH)CONH_2$.	Gefunden.
9,27 %	9,46 %

Zur weiteren Prüfung wurde das Amid mit wässriger Salzsäure von 1,15 sp. Gew. gekocht und damit auf dem Wasserbad eingedampft; die resultirende Salzmasse wurde mit Aether extrahirt, der Rückstand erwies sich als reines Chlorammonium. Der Aetherauszug wurde verdunsten gelassen, und die hinterbleibenden Krystalle aus heissem Benzol unkrystallisirt und so als feine Nadeln vom Schmelzpunkt 118° erhalten. In Wasser lösen sich dieselben leicht mit stark saurer Reaction. Ich hatte hier also die Mandelsäure vor mir, deren Schmelzpunkt Müller[1]) zu 115°, Claisen[2]) zu 117°—118° angiebt.

Meine Angaben über das Mandelsäureamid stehen vollkommen in Uebereinstimmung mit denen von Zinin[3]), während Tiemann[4]) Nadeln als Krystallform und 190° als Schmelzpunkt des Amids angiebt. Tiemann hat sein Amid durch Digestion von starker Salzsäure mit dem Cyanhydrin des Benzaldehyd erhalten. Da die angeführte Analyse genau auf das Amid der Mandelsäure stimmt, so hat wohl, worauf auch der hohe Schmelzpunkt deutet, ein Polymerisationsprodukt vorgelegen.

Zinin (a. a. O.) erhielt übrigens auf ähnliche Weise wie Tiemann ein Polymerisationsprodukt von der Zusammensetzung $(C_6H_5CHO)_2HCN$ und dem Schmelzpunkt 195° (!), worauf allerdings die Tiemann'sche Analyse nicht stimmt. Mit Wasser auf 180° erhitzt, zerfällt der Zinin'sche Körper glatt in Mandelsäureamid und Benzaldehyd.

Der freie Phenyl-oxyacet-Imidoäther, $C_6H_5CH(OH)C.NH.OC_2H_5$.

Aus der salzsauren Verbindung des Imidoäthers lässt sich der freie Aether in der Weise gewinnen, dass man

---

1) Jahresber. d. Chem. 1873, S. 625.
2) Ber. Berl. chem. Ges. 10, 847.
3) Zeitschr. Chem. 1868, S. 711.
4) Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1967.

erstere in kleinen Portionen in concentrirte mit Aether überschichtete Kalilauge, die von aussen mit einer Kältemischung gekühlt wird, einträgt. Nach dem jeweiligen Eintragen wird kräftig mit dem Aether durchgeschüttelt, um den gebildeten freien Imido-Aether sofort der Kalilauge zu entziehen. Die von der Lauge getrennte Aetherlösung wird unter der Luftpumpe abdunsten gelassen. Es hinterbleibt eine weisse, nur stellenweise etwas gelb gefärbte Krystallmasse: stern- oder rosettartig gruppirte lange Nadeln, die in Aether, Alkohol, Benzol ausserordentlich leicht löslich sind. Sie wurden aus Petroläther, der sie in der Hitze leicht löst, umkrystallisirt und als ein Gewirr langer weisser Nädelchen von Schmelzpunkt 71°—72° erhalten. An der Luft färbt sich die Substanz sehr rasch von lichtfleischfarben bis dunkelbraun, dabei unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe sich zersetzend.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigt die Zusammensetzung:

$$C_6H_5CH(OH)C.(NH)OC_2H_5.$$

0,3696 Grm. Substanz gaben 26 Ccm. feuchten N bei 19° und 755 Mm. Druck = 0,0297 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_5CH(OH)C(NH)OC_2H_5$.	Gefunden.
7,82 %	8,03 %

Die beschriebenen Körper auf andere Reactionen hin zu untersuchen habe ich unterlassen, da das nähere Studium derselben in das Arbeitsgebiet des Herrn Professor Pinner eingreifen würde. Ich habe nur noch die Einwirkung des Ammoniaks auf den salzsauren Imidoäther geprüft und dabei ein schön krystallisirendes Amidin (s. u.) erhalten.

Salzsaures Phenyloxyacetamidin,
$C_6H_5CH(OH)C(NH)NH_2.HCl$.

Wird der salzsaure Imidoäther in Alkohol gelöst und nun mit alkoholischem Ammoniak versetzt, so beginnt schon nach einigem Stehen in der Kälte Abscheiden von Krystallen. Zur Vervollständigung der Reaction erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbad und dampft alsdann bis auf einen kleinen Rest ein. Die roth gefärbte Lösung wird mit

Aether versetzt, der den neuen Körper krystallinisch niederschlägt. Die Krystalle werden mehrmals mit Aether gewaschen, dann in Wasser gelöst, die wässrige Lösung nochmals mit Aether, in welchen nun alle färbenden Substanzen übergehen, ausgeschüttelt und zur Krystallisation über Schwefelsäure gebracht; es resultiren schöne grosse farblose Prismen, die bei 213°—214° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen, aber schon früher zusammensintern.

Die Reaction erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH.(OH)C(NH)OC_2H_5HCl + NH_3 =$$
$$C_6H_5CH(OH)C(NH)NH_2HCl + C_2H_5OH.$$

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

1) 0,3236 Grm. Substanz gaben 0,1879 Grm. H_2O und 0,6125 Grm. CO_2.

2) 0,4995 Grm. Substanz gaben 65,6 Ccm. feuchten N bei 20° und 754 Mm. Druck = 0,07445 Grm. N.

3) 0,5266 Grm. Substanz gaben 0,4126 Grm. AgCl = 0,10207 Grm. Cl.

Berechnet für $C_6H_5CH(OH)C(NH)NH_2HCl$.					Gefunden.		
					1.	2.	3.
C_8	=	96	=	51,47 %	51,61	—	—
H_{11}	=	11	=	5,90 „	6,45	—	—
N_2	=	28	=	15,01 „	—	14,90	—
O	=	16	=	8,58 „	—	—	—
Cl	=	35,5	=	19,03 „	—	—	19,38
		186,5		100,00			

Das freie Amidin,
$C_6H_5CH.(OH)C(NH)NH_2$.

Wird das salzsaure Amidin — wie bei der Darstellung des freien Imidoäthers angegeben — in mit Aether überschichtete starke Kalilauge eingetragen und dabei stets kräftig umgeschüttelt, so hinterlässt die abgehobene und filtrirte Aetherlösung nach dem Abdunsten weisse federartig gruppirte Nadeln von narcotischem Geruch. Das neue Amidin zeigte den Schmelzpunkt 110°, ist leicht löslich in Wasser (mit stark alkalischer Reaction) und in Alkohol, schwer in Aether, Benzol u. dergl. Da sich der Körper als ungemein

veränderlich erwies, so wurde auf seine Analyse verzichtet. — Mit Anilin liefert der salzsaure Imidoäther in analoger Weise ein phenylirtes Amidin.

Mandelsäureäthyläther, $C_6H_5CH(OH)COOC_2H_5$.

In Wasser löst sich der salzsaure Phenyloxyacetimidoäther zunächst zu einer klaren Flüssigkeit; nach wenigen Augenblicken aber nimmt dieselbe ein milchiges Aussehen an, und beim Schütteln sinkt ein farbloses schweres Oel zu Boden. Dieses Oel, welches mit Aether auszuschütteln ist, giebt sich in seinem Verhalten als Mandelsäureäthyläther zu erkennen. Die Reaktion erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl + H_2O =$$
$$C_6H_5CH.OH.COOC_2H_5 + NH_4Cl.$$

Das Chlorammonium lässt sich in der wässrigen Lösung nachweisen. Die Umsetzung erfolgt in den berechneten Gewichtsverhältnissen und ist daher mit Vortheil zur Darstellung des Mandelsäureäthers zu verwerthen. Der Mandelsäure-Aethyläther stellt, so erhalten, ein schweres, farbloses lichtbrechendes Liquidum dar, welches rein nach Jasmin riecht. Bei der Destillation geht der grösste Theil bei 253°—255° über. Der im Kölbchen zurückgebliebene kleine Antheil bräunt sich, bei steigendem Thermometer unter Entwicklung brenzlicher Dämpfe. Der Aether erstarrt in einer Kältemischung zu einer weissen Krystallmasse, die sich indessen bei gewöhnlicher Temperatur wieder verflüssigt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,4868 Grm. Subst. gaben 0,3015 Grm. H_2O u. 1,1810 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_6H_5CH.OH.COOC_2H_5$.		Gefunden.
C	= 66,67 %	66,17 %
H_{12}	= 6,67 „	6,68 „
O_3	= 26,67 „	—
	100,01	

Entgegengesetzt den vorstehenden Angaben beschreiben Nacquet und Luguinin[1]) den Mandelsäureäthyläther als

[1]) Ann. Chem. Pharm. 139, 300.

krystallinischen Körper von Schmelzpunkt 75°. Sie hatten ihn durch Einwirkung von Jodäthyl auf mandelsaures Silber erhalten.

Um nun bestimmt den von mir dargestellten Körper als Mandelsäureäther zu identificiren, wurde ein Theil desselben, mit starkem wässrigem Ammoniak versetzt, einige Zeit stehen gelassen. Alsbald war er zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und zeigte sich so in Krystallform und Schmelzpunkt als vollkommen identisch mit dem oben beschriebenen, auf anderem Wege erhaltenen Mandelsäureamid. Durch Ueberführen in die bei 118° schmelzende Mandelsäure wurde es ebenfalls als solches erkannt.

Auf mannigfach modificirte Weise wurde der Versuch gemacht, diesen Mandelsäureäther zu nitriren, um in oben erläuterter Absicht eine Nitrosäure zu erhalten.

In der That löst sich der Aether in starker Salpetersäure unter Erwärmung klar auf. Die Temperatur steigt bis 40° und hält sich längere Zeit auf dieser Höhe. Später wird es nöthig abzukühlen, denn bei steigendem Thermometer lässt sich Kohlensäure als Zeichen einer unerwünschten Oxydation in den entweichenden Dämpfen nachweisen. Nach einigem Stehen wird das Nitrirungsgemisch in Wasser gegossen, wobei sich ein grünlich gefärbtes Oel abscheidet. Dieses — der fragliche Nitromandelsäureäther — wurde in der Wärme in verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung angesäuert. Gelbe Flocken fielen nieder, die zwar die Eigenschaften einer Säure zeigten, aus welchen indessen vergeblich ein genau charakterisirtes Individuum zu isoliren versucht wurde.

Zur Darstellung der Orthonitromandelsäure wurde nunmehr derselbe Weg eingeschlagen, der mich vom Benzaldehyd mit so grosser Leichtigkeit — wie ich eben schilderte — zu Derivaten der Mandelsäure führte: es wurde versucht, vom Orthonitrobenzaldehyd aus, durch die den oben beschriebenen Körpern analogen Zwischenglieder zur erwähnten Orthonitrosäure zu gelangen. Den Orthonitrobenzaldehyd

stellte ich mir theils selbst dar durch Oxydation von Orthonitrozimmtsäure nach der Methode von A. Einhorn[1]), theils wurde er mir von den Höchster Farbwerken, durch Hrn. Prof. Dr. Laubenheimer, in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt.

Leider musste ich meine Versuche, nachdem sie mich auch in mehrfach abgeänderter Form nicht zum Ziele geführt hatten, der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials halber abbrechen.

Mehr Erfolg hatte ich, als ich den leichter zugänglichen Metanitrobenzaldehyd der Reaction von Pinner und Klein unterwarf. Ich erhielt so den beschriebenen ganz analoge Körper, nur sind die Ausbeuten viel schlechter, durch die unangenehme Neigung der neuen Verbindungen leicht zu verharzen.

Salzsaurer m-Nitro-Phenyloxyacet-Imidoäther,

$$C_6H_4\begin{cases}CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl\\NO_2\end{cases}.$$

Der als Ausgangsmaterial dienende Metanitrobenzaldehyd wurde nach der Vorschrift von Friedländer und Henriques[2]) durch Eintragen von Benzaldehyd in eine kalt gehaltene Lösung der berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure dargestellt und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisirt.

Das Cyanhydrin des Metanitrobenzaldehyd.

Zur Darstellung desselben wurden die der folgenden Gleichung entsprechenden Gewichtsmengen der Reagentien angewandt:

$$C_6H_4(NO_2)CHO + KCN + HCl =$$
$$C_6H_4(NO_2)CH.OH.CN + KCl.$$

Das in einem Kolben befindliche Cyankalium wurde mit Wasser befeuchtet, darauf mit der ätherischen Lösung des

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 17, 119.

[2]) Das. 14, 2802.

Nitrobenzaldehyd überschichtet, und nun tropfenweise aus einem in eine Spitze auslaufenden Scheidetrichter die Salzsäure (1,15 spec. Gew.) hinzugebracht. Während der Operation, die sehr langsam vorzunehmen ist (1 Tropfen HCl pro Secunde), kühlt man den Kolben durch Eiswasser und schüttelt sehr gut um.

Die abgehobene und filtrirte, rothgefärbte Aetherlösung enthält das gebildete Cyanhydrin, welches nach dem Verdunsten des Aethers als zähflüssiges braunrothes, stark nach Blausäure riechendes Oel zurückbleibt. Selbst nach längerem Stehen im Exsiccator zeigte es keine Neigung zum Erstarren. Auf die Feststellung des Siedepunktes wurde verzichtet.

Salzsaure Imidverbindung.

$$C_6H_4(NO_2)CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl.$$

Wird die ätherische Lösung des Cyanhydrins mit der einem Molekül entsprechenden Menge absoluten Alkohols versetzt und nun unter Kühlen mit Eis trocknes Salzsäuregas eingeleitet, so setzt sich allmählich ein dunkelroth gefärbtes, bald festwerdendes Oel zu Boden, und an den Wandungen des Kolbens setzt sich eine gelbe Krystallkruste an. Wird keine Salzsäure mehr absorbirt, so unterbricht man die Operation.

Der feste Inhalt des Kolbens, der mechanisch entfernt werden muss, ist der salzsaure Imidäther von obiger Formel, d. h. er kann als Aether einer Nitromandelsäure aufgefasst werden, deren Carbonylsauerstoffatom durch Imid ersetzt ist. Die Reaction erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(NO_2)CH.OH.CN + C_2H_5.OH + HCl =$$
$$C_6H_4(NO_2)CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl.$$

Die Rohausbeute beträgt 30—66 % des angewandten Nitrobenzaldehyds. Durch welche Umstände diese Schwankungen bedingt sind, habe ich selbst bei sehr gleichmässigem Arbeiten nicht ermitteln können. Der Körper, so wie er vorliegt, ist noch mit Harz verunreinigt. Um ihn rein darzustellen, trägt man ihn in kleinen Portionen in mit Aether

überschichtete concentrirte Kalilauge ein und schüttelt jedesmal kräftig um. In den Aether geht nun der freie Imidäther (s. unten) über. Die filtrirte Aetherlösung wird, wenn sie noch gefärbt sein sollte, mit Thierkohle behandelt, und nun trocknes Salzsäuregas eingeleitet. War die Lösung nicht zu concentrirt, so fiel die salzsaure Verbindung in weissen, schwach gelblich gefärbten Nädelchen nieder; aus concentrirter Lösung setzt sie sich als Kruste an den Wandungen an. Der Schmelzpunkt der mit Aether gewaschenen und über Kalilauge im Vacuum getrockneten Substanz liegt bei 129°, wo stürmische Gasentwicklung eintritt. Das entweichende Gas ist Chloräthyl. Der Analogie nach[1]) müsste die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4(NO_2)CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl =$$
$$C_6H_4.(NO_2).CH.OH.CONH_2 + C_2H_5Cl.$$

Jedoch konnte aus der zurückbleibenden zähen Flüssigkeit das erwartete Amid nicht isolirt werden. Der neue Körper ist unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, löslich in Alkohol, aber schlecht daraus krystallisirend.

Der freie Imidoäther,
$C_6H_4(NO_2)CH.OH.C(NH)OC_2H_5$.

Wird die wie oben erhaltene ätherische Lösung des freien Imidoäthers im Vacuum verdunsten gelassen, so hinterbleibt eine gelbweisse, spröde Krystallkruste, welche aus Ligroin umkrystallisirt wurde (ein grosser Theil verharzte hierbei). Es resultiren Flocken von weissen, baumartig verzweigten mikroskopischen Nädelchen, die sich bald kanariengelb färben. Der Schmelzpunkt liegt bei 84°.

Stickstoffbestimmung:

0,1612 Grm. Substanz gaben 17,7 Ccm. feuchten N bei 16° T. und 750 Mm. Bar.

Berechnet für $C_6H_4(NO_2)CH.OH\,C(NH)OC_2H_5$.	Gefunden.
N = 12.50 %	12,63 %

---

[1]) Vergl. oben S. 385.

Der Aether ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, wenig löslich in kaltem Ligroin.

Wird der freie Imidäther in verdünnte Salzsäure eingetragen, so löst er sich darin auf. Aus dieser Lösung scheiden sich bald die unten beschriebenen, charakteristischen, federartig gruppirten Nadeln des Nitromandelsäureäthyläthers ab, dessen Bildung durch Abspaltung von Chlorammonium und Aufnahme von Wasser erfolgt.

m-Nitromandelsäureäthyläther.

Wird der rohe salzsaure Imidoäther in Wasser eingetragen, so entsteht anfangs unter Abscheidung von etwas Harz eine klare Lösung, bei längerem Stehen, rascher bei energischem Schütteln, wird die Flüssigkeit emulsionsartig getrübt und bei weiterem Schütteln gesteht die ganze Masse zu einem Krystallbrei von weissen Nadeln. Durch Ausschütteln mit Aether werden dieselben der wässrigen Lösung entzogen. Wird diese filtrirte Aetherlösung verdunsten gelassen, so resultirt eine gelbrothe Krystallkruste, welche aus siedendem Petroläther umkrystallisirt wird. Beim Erkalten scheiden sich schöne, reinweisse, seideglänzende Nadeln ab, die bei 63° zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzen. Der neue Körper ist der Nitromandelsäureäthyläther; die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4.(NO_2)CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl + H_2O =$$
$$C_6H_4(NO_2)CH.OH.COOC_2H_5 + NH_4Cl.$$

Das Chlorammonium kann aus der wässrigen Zersetzungsflüssigkeit leicht isolirt werden.

Elementaranalyse:

1) 0,2603 Grm. Substanz gaben 0,5102 Grm. CO_2 und 0,1234 Grm. H_2O.

2) 0,2979 Grm. Substanz gaben 15,9 Ccm. feuchten N bei 10° T. und 763 Mm. Bar.

Berechnet für $C_6H_4(NO_2)CH.OHCOOC_2H_5$.		Gefunden. 1.	2.
C_{10}	= 53,33 %	53,53	—
H_{11}	= 4,88 „	5,26	—
N_{14}	= 6,22 „	—	6,41

Der Nitromandelsäureäther ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr wenig in kaltem Petroläther. Auch in Wasser scheint er sich etwas aufzulösen.

Das Amid der Nitromandelsäure, $C_6H_4.(NO_2)CH.OH.CONH_2$.

Wird der reine Nitrosäureäther in concentrirtes wässeriges Ammoniak eingetragen, so löst er sich allmählich darin auf. Bald beginnt ein Abscheiden von Oeltröpfchen, die schon nach einigen Stunden zu Prismen erstarren. Beim Versuch, sie aus Wasser umzukrystallisiren, zersetzten sie sich, und beim Eindunsten des Lösungsmittels blieb nur eine schmierige harzartige Masse zurück. Die Reindarstellung dieses Körpers, der sehr wahrscheinlich das Amid der m-Nitromandelsäure vorstellte, ist mir nicht gelungen.

Die freie m-Nitromandelsäure.

Charakteristisch für den Nitromandelsäureäther ist die Leichtigkeit, mit der er verseift wird; schon in der Kälte löst er sich in verdünnter Natronlauge zur klaren Flüssigkeit auf. Wird die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert, so erfolgt keine Fällung. Schüttelt man aber mit Aether aus, so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten ein klares, schwach grünlich gefärbtes Oel, welches im Vacuum über Schwefelsäure bald zu concentrisch zu Warzen geordneten Prismen erstarrt. Werden dieselben in wenig Aether gelöst (wenn nöthig, mit Thierkohle behandelt) und Petroläther eben bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt, so scheiden sich bald kleine, glasglänzende, schwach gelblich gefärbte Rhomboëder: die reine Nitromandelsäure, ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 119°—120°.

Elementaranalyse:

1) 0,2412 Grm. Substanz gaben 0,4306 Grm. CO_2 und 0,0883 Grm. H_2O.

2) 0,3610 Grm. Substanz gaben 28,1 Ccm. feuchten N bei 17° Temp. und 761 Mm. Bar.

Berechnet für $C_6H_4.(NO_2).CH.OH.COOH.$					Gefunden. 1.	2.
C_8	=	96	=	48,73 %	48,67	—
H_7	=	7	=	3,55 „	4,06	—
N	=	14	=	7,11 „	—	7,43
O_5	=	80	=	40,61 „	—	—
				100,00		

Die Säure hat einen erst stark sauren, dann intensiv bitteren Geschmack. Sie ist löslich in Wasser mit stark saurer Reaction, in Aether und Alkohol, wenig in Benzol, Ligroin und Chloroform. Aus kohlensauren Alkalien treibt sie die Kohlensäure aus. Mit essigsaurem Blei giebt sie direct eine weisse Fällung.

Das Ammonsalz der Säure, $C_6H_4.(NO_2)CH.OH.COONH_4$.

Wird die Säure in nicht zu viel Aether gelöst, und diese Lösung mit alkoholischem Ammoniak vorsichtig versetzt, so entsteht anfangs eine milchige Trübung; fährt man mit Zutröpfeln von Ammoniaklösung fort, so verschwindet diese Trübung und es beginnt alsbald eine Abscheidung von hübschen Nädelchen des Ammonsalzes. Dasselbe wird mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Stickstoffbestimmung:

0,2586 Grm. gaben 29,2 Ccm. feuchten N bei 21° Temp. und 758 Mm. Bar.

Berechnet für $C_6H_4.(NO_2)CH.OH.COONH_4$.	Gefunden.
13,08 %	13,13 %

Das Salz ist löslich in Wasser und giebt Niederschläge:

mit salpetersaurem Silber einen weissen, pulverigen (welcher sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser zersetzt);

mit essigsaurem Blei einen weissen flockigen Niederschlag;

mit Eisenvitriol und Eisenchlorid einen weissen Niederschlag.

Versuche zur Reduction der m-Nitromandelsäure mittelst Schwefelammoniums haben greifbare Resultate nicht ergeben. Es findet beim Behandeln sowohl des Nitromandelsäureäthers mit alkoholischem, als auch des Ammonsalzes mit wässrigem Schwefelammonium starke Abscheidung von Schwefel statt; die reine Amidosäure konnte aus den resultirenden harzartigen Massen nicht isolirt werden. Auch die Reductionsversuche nach anderen Methoden, mit Zinn und Salzsäure, Eisenvitriol und Ammoniak u. s. w., lieferten mir leider kein besseres Resultat.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, April 1885.

Beitrag zur Kenntniss der Kolbe'schen Salicylsäure-Synthese;

von

R. Schmitt.

Die theoretisch so interessante künstliche Darstellung der Salicylsäure von Kolbe ist bis jetzt in ihrem Verlauf noch nicht vollständig aufgeklärt, obgleich sich die Grossindustrie ihrer bemächtigt hat und centnerweise die Säure nach diesem Verfahren darstellt.

Ich lege hiermit die Resultate einer Experimental-Untersuchung vor, durch welche ich glaube einer Aufklärung über den Verlauf der Reactionen, welche sich bei der Kolbe'schen Synthese der Salicylsäure abspielen, näher getreten zu sein. Zur besseren Einsicht in die Fragen, die ich zu beantworten versucht habe, schicke ich zunächst eine kurze Uebersicht der Arbeiten voraus, die bis jetzt über diese Synthese vorliegen.

Kolbe liess zuerst im Jahre 1859, von der Ansicht ausgehend, die Salicylsäure sei als Phenylkohlensäure aufzufassen und habe dieselbe Constitution wie die Aethylkohlen-

säure, Natrium auf Phenol einwirken, durch welches gleichzeitig ein Strom von Kohlensäureanhydrid geleitet wurde. Er gelangte in der That auf diese Weise zu der gesuchten Säure. Er nahm an, die drei Ingredienzien vereinigten sich unter Entbindung von Wasserstoff unmittelbar zu salicylsaurem Natrium.

Besonders hebt Kolbe aber hervor, die Säure entstehe nicht durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in Phenolnatrium.[1]) Bemerkenswerth ist, dass damals Kolbe die Isomerie der Salicylsäure mit der Oxybenzoësäure (die jetzige Metaoxybenzoësäure) durch die Annahme erklärte, erstere sei Phenylkohlensäure, letztere aber eine Oxyphenylcarbonsäure, und es bestehe zwischen den beiden dasselbe Verhältniss, wie zwischen der Aethylkohlensäure und der isomeren Milchsäure:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_5O\\HO\end{matrix}\right\}CO}_{\text{Aethylkohlensäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5O\\HO\end{matrix}\right\}CO}_{\text{Salicylsäure}}$$

$$\underbrace{C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.}_{\text{Milchsäure}} \qquad \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.}_{\text{Oxybenzoësäure}}$$

Aber schon im Jahre 1860 kam er bei seiner wichtigen Untersuchung über die Basicität der Salicylsäure[2]) zu Resultaten, welche bewiesen, dass diese Säure auch eine Oxyphenylcarbonsäure, gleich wie die Oxybenzoësäure sei. Er musste also seine frühere Ansicht über die Constitution der Salicylsäure, welche Ansicht ihn entschieden zur künstlichen Darstellung derselben geführt hatte, fallen lassen und damit auch die Erklärung des Verlaufs der Reaction.

Bei eingehender Untersuchung fand nun Kolbe, dass durch Einwirkung von Natrium auf Phenol in Gegenwart von Kohlensäureanhydrid neben salicylsaurem Natrium auch, und zwar in grösserer Menge, das Natriumsalz der Phenylkohlensäure entsteht.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 113, 126.
[2]) Das. 115, 176.

Offenbar trennte Kolbe diese wichtige Verbindung nicht von der Salicylsäure, sondern schloss nur auf die Existenz derselben, weil das feste Produkt der Reaction in Wasser gelöst, nach Zusatz einer Mineralsäure, eine grosse Menge von Kohlensäure entwickelte, unter Abscheidung von Phenol und Salicylsäure. Der Schwierigkeit einer Erklärung für die merkwürdige Thatsache der Bildung der beiden isomeren Verbindungen neben einander begegnete er mit dem Hinweis, dass bei seiner Reaction ähnliche Verhältnisse obwalteten, wie bei der Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Aethylalkohol, denn auch hier entsteht die Aethylschwefelsäure neben der Oxyäthylsulfonsäure (Isäthionsäure). Er war so fest überzeugt von dem Verlaufe seiner Reaction nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{2C_6H_5OH}_{\text{Phenol}} + Na_2 + 2CO_2 = \underbrace{C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases}}_{\text{salicylsaures Natrium}} + \underbrace{\begin{matrix}C_6H_5O\\NaO\end{matrix}\Big\}CO}_{\text{phenylkohlensaures Natrium}} + H_2,$$

dass er sich zu dem negativen Versuch veranlasst sah, ob bei der Einwirkung von Natrium auf Aethylalkohol in Gegenwart von Kohlensäureanhydrid nicht neben dem äthylkohlensauren Natrium das oxäthylcarbonsaure Natrium (milchsaures Natrium) sich bilde, welchen Versuch auch Beilstein[1]) mit ungünstigem Erfolg schon früher angestellt hatte.

Die eben ausgesprochene Ansicht, Kolbe habe das phenylkohlensaure Natrium nicht in reinem Zustande dargestellt, geht zwar nicht klar aus seinen Mittheilungen hervor, in denen er sogar anführt, dieses Salz bilde sich bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Phenolnatrium, dieselbe wird aber mehr wie wahrscheinlich, wenn man berücksichtigt, dass er keinerlei Angaben über das Verhalten dieser für seine Salicylsäure-Synthese so wichtigen Verbindung macht, und ferner, dass er 14 Jahre später feststellte, dieselbe bilde sich bei der Reaction überhaupt nicht, sondern statt ihrer entstehe saures kohlensaures Natrium, und die Entwicklung des Kohlensäureanhydrids aus dem

[1]) Ann. Chem. Pharm. 112, 124.

Produkt bei der Neutralisation sei auf dieses Salz zurückzuführen.[1]) Bei dieser wieder aufgenommenen Untersuchung constatirte er auch die Bildung von Phenolnatrium bei seiner Reaction, und dass dieses Salz abnahm und grössere Mengen Salicylsäure erzielt wurden, sobald er bei höherer Temperatur das Einleiten von Kohlensäureanhydrid fortsetzte. Da er gleichzeitig die Stabilität des Phenolnatriums bei hoher Temperatur erkannt hatte, so liess er trocknes Kohlensäureanhydrid nunmehr auf über 100° erhitztes Phenolnatrium einwirken. In einem gewissen Stadium der Reaction tritt freies Phenol auf, und der schliessliche Rückstand besteht aus Dinatriumsalicylat. Der Process verläuft stets in der Weise, dass aus zwei Molekülen Phenolnatrium ein Molekül Dinatriumsalicylat gebildet wird, während sich ein Molekül Phenol abspaltet.

Kolbe erkannte wohl das Complicirte dieser Reaction und nahm, um das Auftreten des freien Phenols zu erklären, deshalb an, es entstände primär beim Erhitzen aus zwei Molekülen Phenolnatrium ein Molekül Dinatriumphenol und ein Molekül freies Phenol:

$$\underbrace{2\,C_6H_5ONa}_{\text{Phenolnatrium}} = \underbrace{C_6H_4NaONa}_{\text{Dinatriumphenol}} + \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}};$$

und dieses erstere werde dann secundär durch Anlagerung von einem Molekül Kohlensäureanhydrid in das Dinatriumsalicylat umgesetzt:

$$\underbrace{C_6H_4NaONa}_{\text{Dinatriumphenol}} + CO_2 = \underbrace{C_6H_4\begin{cases}ONa\\COONa\end{cases}}_{\text{Dinatriumsalicylat}}.$$

Die Hypothese stand nicht im Einklang mit den Erscheinungen, welche beim Verlauf der Reaction eintreten, denn einmal wird das Kohlensäuregas sofort absorbirt, noch bevor das Phenolnatrium auf 100° erhitzt ist, und zwar ohne Abspaltung von Phenol. Diese beginnt erst bei viel höherer Temperatur, nachdem die Absorption des Kohlensäureanhydrids nachgelassen hat. Dann stellte auch Kolbe fest, dass,

[1]) Dies. Journ. [2] 10, 89.

wenn der Process unterbrochen wird, bevor freies Phenol auftritt, die Masse schon Natriumsalicylat enthält. Es konnte also die Rückbildung des Phenols nicht durch die erste Phase der Reaction, die Kolbe annimmt, bedingt sein.

Die Interpretation des Processes fand deshalb auch keinen Anklang, zumal die Existenz eines Dinatriumphenols durch nichts bewiesen war, und Kolbe selbst scheint kein besonderes Gewicht auf dasselbe gelegt zu haben, denn in seinem kurzen Lehrbuch der organischen Chemie[1]) formulirt er nur den quantitativen Verlauf der Reaction durch die Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5ONa \\ C_6H_5ONa \end{matrix} + CO_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix} ONa \\ COONa \end{matrix}\right. + C_6H_5OH.$$

Durch diese im Jahre 1874 entdeckte neue Darstellungsmethode der Salicylsäure wurde es erst möglich, die Fabrication derselben in einem so grossartigen Maassstabe aufzunehmen, wie es in dem Etablissement geschieht, welches bisher unter der trefflichen Leitung des Hrn. Dr. v. Heyden in Radebeul bei Dresden sich befand, aber trotzdem stand eine vollständige Einsicht in den Verlauf der Reaction noch aus.

Eine bemerkenswerthe Ansicht in dieser Beziehung sprach im Jahre 1878 E. Baumann in seiner Publication über die Phenylschwefelsäure aus.[2]) Gestützt auf die Thatsache, dass das von ihm zuerst dargestellte Natriumphenylsulfat beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre sich fast quantitativ in paraphenolsulfonsaures Kalium umsetzt, schloss dieser Forscher, dass auch bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Phenolnatrium zunächst phenylkohlensaures Natrium entstehe, und dieses dann bei höherer Temperatur sich in salicylsaures Natrium (phenolcarbonsaures Natrium) molecular umsetze:

$$\text{I.}\quad \underbrace{C_6H_5ONa}_{\text{Phenol-Natrium}} + CO_2 = \underbrace{\begin{matrix} C_6H_5O \\ NaO \end{matrix} CO.}_{\text{Phenylkohlensaures Natrium}}$$

---

[1]) 2. Aufl. S. 412.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 1910.

$$\text{II.}\ \underbrace{\begin{matrix} C_6H_5O \\ NaO \end{matrix} CO}_{\text{Phenylkohlensaures Natrium}} = \underbrace{C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COONa \end{cases}}_{\text{Salicylsaures Natrium}}.$$

Das Auftreten des Dinatriumsalicylats und des freien Phenols stand aber mit dieser Annahme nicht im Einklang. Baumann spricht, um dieses zu erklären, die Vermuthung aus, die Bildung dieser beiden Verbindungen sei bedingt durch die secundäre Einwirkung von freiem Natriumhydroxyd welches im Phenolnatrium enthalten sei. Durch diese freie Base werde das Mononatriumsalicylat in das Dinatriumsalicylat übergeführt, und das dabei sich bildende Wasser zerlege dann weiter einen Theil des phenylkohlensauren Natriums in saures kohlensaures Natrium und Phenol:

$$\text{I.}\ \underbrace{C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COONa \end{cases}}_{\text{Salicylsaures Natrium}} + NaOH = \underbrace{C_6H_4 \begin{cases} ONa \\ COONa \end{cases}}_{\text{Dinatriumsalicylat}} + H_2O.$$

$$\text{II.}\ \underbrace{\begin{matrix} C_6H_5O \\ NaO \end{matrix} CO}_{\text{Phenylkohlensaures Natrium}} + H_2O = \underbrace{\begin{matrix} HO \\ NaO \end{matrix} CO}_{\text{Saures kohlensaures Natrium}} + \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}}.$$

Da es ihm aber nicht gelang, das phenylkohlensaure Natrium darzustellen, so konnte er seine Annahme nicht experimentell beweisen.

Es wurden daher in der letzten Zeit von Dr. Hentschel in meinem Laboratorium in dieser Richtung Versuche angestellt. Dieselben führten zunächst zu einer verbesserten Darstellungsmethode des Diphenylcarbonats und weiter zu der Umsetzung dieses Aethers durch Erhitzen mit Natriumäthylat oder Phenolnatrium in einfach salicylsaures Natrium.[1])

Durch diese neue interessante Synthese der Salicylsäure war der innere Zusammenhang dieser Säure mit dem phenylkohlensauren Aethyl unzweifelhaft dargelegt. Darauf wies aber auch schon die Umsetzung des Chlorkohlensäure-Aethyls

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 42.

durch Phenol und Natrium in den Salicylsäure-Aethyläther hin, welche im Jahre 1868 von Wilm & Wischin[1]) ausgeführt wurde. Für den Chemismus der Kolbe'schen Reaction bot sie jedoch keinen Aufschluss. Hentschel stellte deshalb noch weitere Versuche an, und ging dabei von der Baumann'schen Annahme aus, das primäre Product der Einwirkung des Kohlensäureanhydrids auf Phenolnatrium sei das phenylkohlensaure Natrium; weiter aber nimmt er, im Gegensatz zu jenem, an, dieses Salz setze sich nicht in Mononatriumsalicylat beim Erhitzen um, sondern trete mit einem Molekül Phenolnatrium in Wechselwirkung, und dabei bilde sich freies Phenol und Dinatriumsalicylat entsprechend der Gleichung:

$$\underbrace{\begin{matrix}C_6H_5O \\ NaO\end{matrix}CO}_{\text{Phenylkohlensaures Natrium}} + \underbrace{C_6H_5ONa}_{\text{Phenolnatrium}} = \underbrace{C_6H_4\begin{cases}ONa \\ COONa\end{cases}}_{\text{Dinatriumsalicylat}} + \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}}.$$

Dieses glaubt er auch experimentell dadurch bewiesen zu haben, dass er beim Einleiten von Kohlensäureanhydrid in eine Lösung von Phenolnatrium in absolutem Alkohol einen Niederschlag erhielt, der getrocknet, mit Phenolnatrium erhitzt, Salicylsäure liefert. Dieser Niederschlag ist aber, wie Hentschel selbst feststellte, keineswegs reines phenylkohlensaures Natrium, sondern höchstens ein Gemenge von aethyl- und phenylkohlensaurem Natrium. Ich glaube sogar, der Niederschlag enthält gar kein phenylkohlensaures Natrium, denn ich habe ihn darstellen lassen und gefunden, dass derselbe, mit Wasser übergossen, kein Kohlensäureanhydrid entwickelt; dies müsste aber eintreten, wie später gezeigt werden wird, wenn das fragliche Salz in dem Gemenge vorhanden wäre. Der Bildung von Salicylsäure durch Erhitzen des Niederschlags mit Phenolnatrium kann ebenfalls keine Beweiskraft für das Vorhandensein von phenylkohlensaurem Natrium zuerkannt werden, denn durch mehrfache Versuche habe ich festgestellt. dass aethylkohlensaures

[1]) Zeitschr. Chem. 1868, S. 6.

Natrium, mit Phenolnatrium oder Phenol in einem geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt, Salicylsäure liefert.

1) Je 21 Grm. C_6H_5ONa und $C_2H_5OCOONa$ gaben unter diesen Umständen 13 Grm. Salicylsäure, also 54% der theoretischen Ausbeute,

und

2) aus 19 Grm. $C_6H_5OH + 23$ Grm. $C_2H_5OCOONa$ wurden 8,5 Grm. Salicylsäure gewonnen.

Obiger Versuch kann also weder als Nachweis dienen, dass sich bei der Kolbe'schen Synthese phenylkohlensaures Natrium bildet, noch dass dieses Salz sich mit reinem Phenolnatrium in Dinatriumsalicylat und Phenol umsetzt.

Ich habe nun die Arbeit in neuester Zeit wieder aufgenommen und zunächst die Frage zu beantworten versucht:

> Ist die Annahme von Baumann, die Enstehung des Dinatriumsalicylats bei der Kolbe'schen Reaction sei auf die Anwesenheit von Natriumhydroxyd in dem zur Verwendung kommenden Phenolnatrium zurückzuführen, gerechtfertigt?

Zu dem Zwecke wurde mit grösster Subtilität reines Phenolnatrium dargestellt, das im Wasserstoffstrom bei 200° getrocknet war und von dessen Reinheit ich mich durch eine Natriumbestimmung überzeugte. Beim Erhitzen desselben in einer Retorte unter gleichzeitiger Zuleitung von Kohlensäureanhydrid wurde letzteres schon unter 100° stark absorbirt und später, als die Temperatur über 140° stieg, begann Phenol abzudestilliren, während die Absorption von Kohlensäuregas sich verlangsamte und schliesslich fast aufhörte. Nach zehnstündiger Dauer bei 180° traten keine Phenoldämpfe mehr auf, und der Process war beendet.

Bei der quantitativen Bestimmung der Ausbeute zeigte sich, dass fast aus zwei Molekülen Phenolnatrium ein Molekül Phenol sich abgespalten hatte und ein Molekül Salicylsäure gebildet war. Das Resultat widerlegte also obige Annahme von Baumann.

Phenylkohlensaures Natrium.

Ich versuchte nun auf verschiedene Weise reines phenylkohlensaures Natrium darzustellen und gelangte schliesslich, von der Voraussetzung ausgehend, dass dieses Salz, gleich wie das aethylkohlensaure Natrium, ausserordentlich empfindlich gegen Wärme und Wasser sein musste, zum Ziel, als ich chemisch reines und absolut trockenes Phenolnatrium tagelang der Einwirkung von trockenem Kohlensäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur aussetzte. Dabei wurde auf folgende Weise operirt. In einem weiten Glascylinder, in dessen beiden Enden Glaskappen luftdicht eingeschliffen waren, welche in Röhren mit guten Glashähnen ausliefen, wurde, nachdem der Apparat ausgetrocknet war, eine bestimmte Menge Phenolnatrium, dessen Reinheit quantitativ vorher festgestellt war, gebracht. Darauf wurde das Gewicht des beschickten und geschlossenen Cylinders genau festgestellt und derselbe mit einem Kipp'schen Kohlensäureentwickler derart in Verbindung gesetzt, dass das Gas ein System von Trockenröhren passirte, bevor es in den Cylinder trat. Zunächst blieben beide Glashähne offen, um die Luft aus dem Apparat zu verdrängen, dann aber wurde der Hahn der Abzugsröhre geschlossen, während die Verbindungsröhre in Contact mit dem Kohlensäureentwickler blieb. Das Innere des Cylinders stand also fortwährend unter dem Druck, der in dem Kipp'schen Apparat vorhanden war, so dass ein beständiger Ersatz der absorbirten Kohlensäure stattfinden konnte. Die Absorption des Kohlensäureanhydrids begann sofort unter Volumzunahme und mässiger Wärmeentwickelung. Trotzdem das Phenolnatrium häufig durch eine Drehung des Cylinders um seine Axe umgewendet wurde, dauerte die Absorption je nach der Quantität der Masse zwei bis vier Wochen. Die Zunahme des Apparats wurde von Zeit zu Zeit, nachdem die beiden Hähne geschlossen waren, durch Wägen controlirt. Anfangs ist die Absorption sehr stark, sie verlangsamt sich aber allmälig, wahrscheinlich weil die äussere Schicht des gebildeten phenylkohlen-Natriums den Contact des Kerns der einzelnen Partikel mit

dem Kohlensäuregas erschwert. Sobald die zur Bildung des phenylkohlensauren Natriums nöthige Menge Kohlensäureanhydrids aufgenommen ist, bleibt das Gewicht des Apparats absolut constant. Es ist also eine wahre Geduldsprobe zu bestehen, wenn man zu dem reinen, von Phenolnatrium freien Salz gelangen will, und diesem Umstand ist es wohl zuzuschreiben, dass die Reindarstellung desselben bis jetzt nicht gelungen war.

Von den vielen quantitativen Versuchen seien folgende aufgeführt:

				Die Bildung von $\left.\begin{matrix}C_6H_5O\\NaO\end{matrix}\right\}CO$ verlangt:
1)	19,58 Grm.	C_6H_5ONa absorbirten	7,32 Grm. CO_2	7,43 Grm. CO_2
2)	29,24 „	„ „	11,08 „ „	11,07 „ „
3)	125,95 „	„ „	47,10 „ „	47,80 „ „
4)	141,32 „	„ „	52,90 „ „	53,58 „ „

Das so dargestellte phenylkohlensaure Natrium ist ein weises, dem Phenolnatrium sehr ähnliches Pulver, ohne jedoch dessen starke hygroskopische Eigenschaften zu besitzen. Von seiner Reinheit lieferten folgende Natrium-Bestimmungen einen Beweis:

1) 1,4292 Grm. gaben 0,6346 Grm. Na_2SO_4 = 14,39 % Na.
2) 0,4994 „ „ 0,2224 „ „ = 14,42 „ „

Das reine phenylkohlensaure Natrium enthält 14,38 % Natrium.

Aus 3,1097 Grm. Substanz wurden durch verdünnte Schwefelsäure 0,8305 Grm. CO_2 = 26,71 % ausgetrieben, reines phenylkohlensaures Natrium liefert 27,5 %.

Sehr bemerkenswerth ist die Empfindlichkeit des Salzes gegen Wasser. Sobald es damit in Berührung kommt, entwickelt sich rapid CO_2 unter Abscheidung von Phenol, bei der quantitativen Bestimmung des auf diese Weise in Freiheit gesetzten Kohlensäureanhydrids wurde festgestellt, dass nur die Hälfte der Kohlensäure, die in dem Salz enthalten ist, entbunden wurde, denn 3,1615 Grm. lieferten nur 0,4759 Grm. CO_2 = 15,05 % statt der 27,5 %. Schüttelt mann die wässerige Lösung mit Aether aus, um das durch Wasser abgeschiedene Phenol zu entfernen, und versetzt sie

dann mit Säuren, so tritt wieder unter Abscheidung von Phenol eine reichliche Kohlensäureentwickelung ein. Das phenylkohlensaure Natrium wird also durch Wasser in Mengenverhältnisse, die folgende Gleichung ausdrückt, zerlegt:

$$2 \begin{matrix} C_6H_5O \\ NaO \end{matrix} CO + H_2O = CO_2 + C_6H_5OH + \begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix} CO + C_6H_5ONa.$$

Versetzt man das Salz mit absolutem Alkohol, so wird kein Kohlensäureanhydrid frei, die Masse erwärmt sich, aber es tritt keine Auflösung ein; überhaupt ist es mir nicht gelungen, ein Lösungsmittel für die Verbindung zu finden.

Ueberführung des phenylkohlensauren Natriums in Mononatriumsalicylat.

Im Besitz des phenylkohlensauren Natriums, war es nun weiter von Interesse, sein Verhalten bei höherer Temperatur zu studiren. Erwärmt man das Carbonat allmälig in einer Retorte bis auf 120°, so entwickelt sich sehr bald ein Strom von Kohlensäureanhydrid, und als Rückstand bleibt fast reines Phenolnatrium; steigert man aber die Temperatur möglichst rasch auf 180°—200°, so entweichen geringere Mengen Kohlensäure, gleichzeitig treten jedoch Phenoldämpfe auf; der Rückstand enthält dann neben Phenolnatrium salicylsaures Natrium, und von letzterem Salz um so mehr, je rascher die Temperatur auf die angegebene Höhe gesteigert wurde. Dieses Verhalten gab den Fingerzeig, dass das Erhitzen in einem geschlossenen Apparat ein günstigeres Resultat liefern würde, und dieses war um so wahrscheinlicher, da ja nach Baumann's Beobachtungen das phenylschwefelsaure Kalium, bei gewöhnlichem Luftdruck erhitzt, eine sehr unregelmässige Zersetzung erleidet, während es sich in einem geschlossenen Apparat fast glattauf molecular in phenolsulfosaures Kalium umlagert. In der That gelingt es, das phenylkohlensaure Natrium quantitativ in Mononatriumsalicylat überzuführen, sobald es in einer geschlossenen Röhre einige Stunden auf 120—130° erhitzt wird. Nach der Ope-

ration ist in derselben kein Druck vorhanden und man erhält das salicylsaure Salz fast frei von Zersetzungsproducten. Mit Aether behandelt, lassen sich nur ganz geringe Mengen Phenol aus dem Salz ausziehen. Aus 15,6 Grm., um nur einen Beleg für die quantitative Ausbeute anzuführen, wurden 13,6 Grm. reine Salicylsäure gewonnen, während die berechnete Menge 13,45 betragen würde.

Die Vermuthung von Baumann hatte sich also bestätigt, denn es ist kein Zweifel, dass bei der Kolbe'schen Synthese sich primär das phenylkohlensaure Natrium bildet, und die Thatsache, dass die Absorption des Kohlensäureanhydrids im Anfang der Operation bei niederer Temperatur ausserordentlich rasch erfolgte, erklärt sich jetzt sehr einfach. Dieses ist die Periode der Bildung des phenylkohlensauren Natriums, jedoch wird das Phenolnatrium auch nur theilweise in dieses Salz umgesetzt. Die vollständige Umsetzung tritt beim Verlauf der Kolbe'schen Reaction, wie sie jetzt durchgeführt wird, überhaupt nicht ein. Steigert sich die Temperatur auf 130°, so findet die moleculare Umsetzung des Carbonats in das Monosalicylat statt, ohne Abspaltung von Phenol. Die Annahme von Hentschel, nach welcher das phenylkohlensaure Natrium ein Molekül Phenolnatrium bedürfe, um überhaupt in salicylsaure Salze sich umzusetzen, ist durch die glatte Ueberführung des Carbonats beim einfachen Erhitzen widerlegt, und es ist mehr wie wahrscheinlich, dass auch bei der Kolbe'schen Synthese zunächst das Mononatriumsalicylat sich bildet. Die Bildung des Dinatriumsalzes der Salicylsäure muss viemehr durch

die Einwirkung des Mononatriumsalicylats auf Phenolnatrium,

die erst bei höherer Temperatur, also in der letzten Periode des Processes eintritt, bedingt sein. Um diese Vermuthung experimentell zu stützen, wurden in einer Retorte 48 Grm. von einem Gemisch, welches aus gleichen Molekülen Phenolnatrium und Mononatriumsalicylat bestand, im Wasserstoffstrom längere Zeit auf 180°—190° erhitzt; es destillirten dabei

15,2 Grm. Phenol ab, und zurück blieb ein Kuchen von Dinatriumsalicylat, aus welchem, nachdem er in Wasser gelöst war, durch Salzsäure 23,2 Grm. Salicylsäure gefällt wurden. Die Umsetzung hatte sich also nach der Gleichung abgespielt:

$$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases}}_{\text{Mononatrium-salicylat}} + \underbrace{C_6H_5ONa}_{\text{Phenolnatrium}} = \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}} + \underbrace{C_6H_4\begin{cases}ONa\\COONa\end{cases}}_{\text{Dinatriumsalicylat}},$$

denn nach dieser hätten 10,3 Grm. Phenol und 24 Grm. Salicylsäure entstehen müssen.

Mit dieser bemerkenswerthen Umlagerung ist nun in der That die letzte Reaction bei dem Kolbe'schen Process klargestellt.

Es ist also kein Zweifel, dass derselbe so geleitet werden kann, dass folgende Reactionen nach einander eintreten:

$$\text{I. } \underbrace{C_6H_5ONa}_{\text{Phenolnatrium}} + CO_2 = \underbrace{\begin{matrix}C_6H_5O\\NaO\end{matrix}CO}_{\text{Phenylnatriumcarbonat}}.$$

$$\text{II. } \underbrace{\begin{matrix}C_6H_5O\\NaO\end{matrix}CO}_{\text{Phenylnatrium-carbonat}} = \underbrace{C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases}}_{\text{Mononatrium-salicylat}}.$$

$$\text{III. } \underbrace{C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases}}_{\text{Mononatrium-salicylat}} + \underbrace{C_6H_5ONa}_{\text{Phenolnatrium}} = \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}} + \underbrace{C_6H_4\begin{cases}ONa\\COONa\end{cases}}_{\text{Dinatriumsalicylat}}.$$

So befriedigend die gewonnenen wissenschaftlichen Resultate auch waren, so konnten dieselben nur für die Praxis eine Bedeutung gewinnen, wenn es gelang, die Darstellung des reinen phenylkohlensauren Natriums in kürzerer Zeit zu ermöglichen, denn nur dann war das Problem gelöst: aus einem Molekül Phenolnatrium vermittelst Kohlensäurnanhydrids ein Molekül Salicylsäure im Grossen darzustellen. Dieses Salz bildet sich nun in folgender einfacher und im Grossen ausführbarer Weise:

Man bringt das absolut trockene — denn jeder Wassergehalt schadet — Phenolnatrium in einen Autoklaven und pumpt etwas mehr als die zur Bildung des phenylkohlensauren Natriums nöthige Menge Kohlensäureanhydrid ein[1]. Schliesst man dann den Autoklaven und schüttelt die Masse öfter um, so ist nach ganz kurzer Zeit das Phenolnatrium in das Carbonat umgewandelt. Da sich aber bei dieser raschen Absorption der Kohlensäure die Masse so stark erhitzt, dass auch schon secundäre Umlagerungen vor sich gehen, ohne dass alles Phenolnatrium sich umgesetzt hat, so muss man den Apparat, um dieses zu vermeiden, abkühlen. Es ist dann nur noch nöthig, den geschlossenen Autoklaven einige Stunden auf 120°—130° zu erhitzen, um das phenylkohlensaure Natrium in das Mononatriumsalicylat umzuwandeln. Wie quantitativ der Process sich abspielt, mögen folgende Werthe der Ausbeute beweisen: 116 Grm. Phenolnatrium absorbirten statt 41 Grm. Kohlensäurehydrid 42 Grm. und aus 199 Grm. Phenolnatrium wurden statt 232 Grm. 228 Grm. Salicylsäure gewonnen. Der Ausführung dieses Processes, bei welchem nur die Hälfte von Natronhydrat und Phenol gebraucht wird, um dieselbe Menge von Salicylsäure darzustellen, wie durch die Kolbe'sche Synthese, steht also nichts mehr im Wege.

Da die Verwendung der Luftpumpe zu complicirt ist, so führe ich die Reaction in kleinem Maassstabe in meinem Laboratorium in der Art aus, dass ich in eine schmiedeeiserne Birne, die 100 Atmosphären Druck aushalten kann, das Phenolnatrium bringe, rasch die nöthige Menge von fester Kohlensäure[2] zuschütte und dann den Apparat hermetisch abschliesse. Die weitere Manipulation ergiebt sich aus den obigen Daten.

Es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, meinem bis-

---

[1]) Die Menge Kohlensäureanhydrid lässt sich sehr leicht bestimmen, sobald man die Capacität des Pumpenstiefels kennt und das Schwungrad der Pumpe mit einem Tourzähler versehen ist.

[2]) Nachdem das flüssige Kohlensäureanhydrid Handelsartikel geworden ist, kann man mit diesem Stoff im festen Aggregatzustand jetzt leicht operiren.

herigen Assistenten, Herrn R. B. Seifert, für seine wesentliche Hülfe hiermit meinen besten Dank auszusprechen, denn die experimentelle Durchführung der Untersuchung musste ich hauptsächlich in seine Hände legen.

Dresden, Mai 1885.

Darstellung von Aethylenchlorsulfocyanid und β-Chlorpropionsäure;

von

J. W. James.

Vor einiger Zeit[1]) habe ich die Darstellung von Aethylenchlorsulfocyanid beschrieben, welches durch Digeriren von Aethylenchlorbromid mit der erforderlichen Menge Schwefelcyankalium, und durch Destillation des nach Entfernen geringer Mengen von Aethylenrhodanid bleibenden Oels unter gewöhnlichem Druck gewonnen wurde.

Eine weit bessere Ausbeute von Aethylenchlorsulfocyanid erhält man durch Vornahme dieser Destillation unter vermindertem Druck, wenn auch die plötzliche, gegen Ende der Operation eintretende Zersetzung nicht völlig vermieden werden kann. — Mittelst eines im Folgenden kurz beschriebenen Apparates kann das Oel, ohne durch Zersetzungsprodukte verunreinigt zu sein, aufgefangen werden.

Ein mit zwei Glashähnen versehenes T Rohr dient zur Verbindung der Retorte und der Vorlage, und zwar werden mit letzteren die Enden des horizontalen Theils des Rohres verbunden. Sobald sich der Inhalt der Retorte zu zersetzen beginnt, schliesst man den zwischen Rohr und Vorlage angebrachten Hahn, öffnet aber den im verticalen Theil des Rohres befindlichen, um die Zersetzungsprodukte entweichen

---

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 351 u. **26**, 378.

zu lassen. — Bei Anwendung eines Druckes von 400 Mm. erhielt ich von 100 Grm. Aethylenchlorbromid 35 Grm. des Chlorsulfocyanids (etwa 42 pCt. der berechneten Ausbeute).

Das unter gewöhnlichem Druck destillirte Aethylenchlorsulfocyanid enthält kleine Mengen Aethylenrhodanid. Das wie oben dargestellte ist völlig rein; es eignet sich zur Gewinnung der reinen β-Chloräthylsulfonsäure. — 100 Grm. desselben wurden zu diesem Zwecke mit concentrirter Salpetersäure oxydirt; die nach Entfernung letzterer bleibende Säure lieferte, nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Blei lediglich β-chloräthylsulfonsaures Blei; das zuerst auskrystallirende Salz (schiefe rhombische Prismen) erhält zwei Mol. Wasser, das aus der Mutterlauge in Warzen abgeschiedene ist wasserfrei.

I.

Berechnet für $(C_2H_4ClSO_2)_2OPb + 2H_2O$.		Gefunden.	
Pb	= 38,82	38,73	38,85
$2H_2O$	= 6,80	6,95	7,07

II. Salz der Mutterlauge:

Berechnet für $(C_2H_4Cl, SO_2)_2OPb$.		Gefunden.	
Pb	= 41,85	42,39	42,41

Durch Behandeln des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff lässt sich nicht alles Blei entfernen, jedoch ist die Menge des gelösten so gering, dass die Lösung der so erhaltenen β-Chloräthylsulfonsäure ohne Weiteres zur Gewinnung von Derivaten des Taurins (s. folg. Abhandlung) dienen kann. Zur Bereitung der absolut reinen Säure muss man deren Barytsalz darstellen und dieses mit Schwefelsäure zerlegen.

Ueber Derivate des Taurins;

von

Demselben.

I. Theil. Einwirkung von primären, secundären und tertiären Aminen auf die entsprechenden Salze der β-Chloräthylsulfonsäure.

Taurin ist bekanntlich von H. Kolbe durch Erhitzen des Silber- oder Ammonsalzes von Chloräthylsulfonsäure mit überschüssigem Ammoniak künstlich dargestellt worden; analog bildet sich Methyltaurin mittelst Methylamins. Nachdem gezeigt war, dass die dazu nöthige β-Choräthylsulfonsäure leicht durch Oxydation des Aethylenchlorsulfocyanids gewonnen werden kann, erschien ein genaues Studium von Derivaten des Taurins in mehr, als einer Hinsicht wünschenswerth.

Taurin, d. h. β-Amidoäthylsulfonsäure, correspondirt dem Glycocoll (Amidoessigsäure); von letzterem sind Dialkylderivate nicht in freiem Zustande, nur in Verbindung mit Säuren bekannt; anders verhalten sich Dimethyl- und Diäthyltaurin, welche weiter unten beschrieben sind. — Auch die Gewinnung eines Trimethylderivats von Taurin war von Interesse, da es zweifelhaft ist, ob ein solcher Körper als Methyläther des Dimethyltaurins: $C_2H_4\left\{\begin{matrix}N(CH_3)_2\\SO_2OCH_3\end{matrix}\right.$ oder als den Betaïnen entsprechend zusammengesetzt: $C_2H_4\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_3\\SO_2O\end{matrix}\right\rangle$ zu betrachten sei.

Zunächst wurde von mir die Einwirkung von primären, secundären und tertiären Basen auf die β-chloräthylsulfonsauren Salze der letzteren untersucht.

Um die Einzelbeschreibung der Darstellung von Taurinderivaten abzukürzen, sei zuerst die allgemeine Methode der Gewinnung letzterer kurz erörtert. Sie besteht in dem zehnstündigen Erhitzen der β-chloräthylsulfonsauren Salze von Aminen mit der nöthigen Menge letzterer auf 160°, wobei

folgende Reactionen eintraten (R′ bedeutet ein einwerthiges Radical):

$$C_2H_4\begin{cases}Cl\\SO_2ONH_3R'\end{cases} + NH_2R' = C_2H_4\begin{cases}NHR'\\SO_2OH\end{cases} + NH_3R'Cl.$$

$$C_2H_4\begin{cases}Cl\\SO_2ONH_2R'_2\end{cases} + NHR'_2 = C_2H_4\begin{cases}NR'_2\\SO_2OH\end{cases} + NH_2R'_2Cl.$$

$$C_2H_4\begin{cases}Cl\\SO_2ONHR'_3\end{cases} + NR'_3 = C_2H_4\begin{cases}NR'_2\\SO_2OR'\end{cases} + NHR'_3Cl.$$

In dem Fall, dass ein Mono- oder Dialkyltaurin bereitet wird, treibt man nach Zusatz eines Ueberschusses von Barythydrat das betreffende Amin im Dampfstrom fort und giesst sodann die Lösung in die berechnete Menge verdünnter siedender Schwefelsäure. Das Filtrat wird wiederholt, unter Zusatz von Wasser, eingedampft, um alle Salzsäure zu verjagen, das zurückbleibende Taurinderivat aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Bezüglich der Bereitung des Trimethyltaurins sei auf Seite 418 verwiesen.

Aethyltaurin: $C_2H_4\begin{matrix}NHC_2H_5\\SO_2OH\end{matrix}$.

Zur Gewinnung[1]) desselben wurden 10 Grm. Aethylamin (in wässriger Lösung) mit β-Chloräthylsulfonsäure neutralisirt; die dabei sich schwach braun färbende Lösung hinterliess durch Eindampfen auf dem Wasserbade einen Syrup, welcher in der Kälte zu einer Masse seideglänzender, zerfliesslicher Nadeln erstarrte. 20 Grm. dieses Salzes wurden, wie oben angegeben, mit 5 Grm. Aethylamin (in 33proc. Lösung) erhitzt.

Das so erhaltene rohe Aethyltaurin lässt sich nur schwer in reinem Zustande gewinnen, am besten durch Schichten von Alkohol auf die syrupdicke wässrige Lösung desselben. Mehrmals so krystallisirt, bildet Aethyltaurin feine (rhombische?) Prismen von saurer Reaction und bitterem Ge-

---

[1]) Die Darstellung des Aethyltaurins aus β-chloräthylsulfonsaurem Silber und Aethylamin ist weniger vortheilhaft, als die aus dem Aethylaminsalz.

schmack, schmilzt bei 147°; es vermag sich nicht mit Salzsäure oder mit dieser und Platinchlorid zu vereinigen.

0,102 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk geglüht etc., 0,0601 Grm. Pt, entsprechend 8,6 pCt. N.

0,214 Grm. lieferten 0,329 Grm. $BaSO_4$, entsprech. 21,02 pCt. S.

Berechn. für $C_2H_4\begin{cases}NHC_2H_5\\SO_2OH\end{cases}$		Gefunden.
N	9,15	8,6
S	20,91	21,02

Allyltaurin: $C_2H_4{NHC_3H_5 \atop SO_2OH}$.

Dasselbe wurde, wie das Aethyltaurin, durch Erhitzen von 10 Grm. β-chloräthylsulfonsaurem Allylamin mit der berechneten Menge Allylamin bereitet. Kalter absoluter Alkohol entzieht dem Rohprodukt fast alle färbende Materie, und aus siedendem (90proc.) Weingeist krystallisirt sodann das Allyltaurin in feinen langen Prismen, welche jedoch erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren völlig rein sind.

I. 0,2171 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,131 Grm. H_2O und 0,2886 Grm. CO_2.

II. 0,221 Grm. Substanz lieferten (mit Natronkalk geglüht) 0,13 Grm. Pt.

Berechn. für $C_2H_4\begin{cases}NHC_3H_5\\SO_2OH\end{cases}$.		Gefunden.	
		I.	II.
C	36,4	36,2	—
H	6,7	6,7	—
N	8,5	—	8,4

Allyltaurin ist in Wasser äusserst leicht, in starkem Alkohol dagegen sehr schwer löslich; es bildet rhombische Prismen von 190°—195° Schmelztemperatur, hat saure Reaction.

Phenyltaurin: $C_2H_4{NHC_6H_5 \atop SO_2OH}$.

Dasselbe gewinnt man aus dem β-chloräthylsulfonsaurem Anilin, welches aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt, durch Erhitzen mit Anilin (8 Grm. auf 20 Grm. Salz) und mit wenig Wasser. Das Rohprodukt wird aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt; durch öfteres Wiederholen dieser

Operation erhält man das reine Phenyltaurin in dünnen, seideglänzenden Blättchen. Aus starkem Alkohol, worin es sich wenig löst, scheidet es sich in mikroskopischen Prismen ab. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung zwischen 277° und 280°.

Von Wasser wird Phenyltaurin nur mässig aufgenommen; seine Lösung färbt sich allmählich roth, giebt mit verdünnter Chlorkalksolution intensiv violette, mit Eisenchlorid nach dem Erwärmen eine grüne, allmählich indigblau werdende Färbung.

I. 0,2216 Grm. gaben 0,1153 Grm. H_2O und 0,3864 Grm. CO_2.

II. 0,1704 Grm. lieferten, mit KOH und KNO_3 geschmolzen, 0,202 Grm. $BaSO_4$.

Berechn. für $C_2H_4\begin{cases}NHC_6H_5\\SO_2OH\end{cases}$.		Gefunden.	
		I.	II.
C	47,7	47,5	—
H	5,5	5,7	—
S	15,9	—	16,2

Dimethyltaurin: $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_2OH\end{cases}$.

20 Grm. β-chloräthylsulfonsaures Dimethylamin, welches sehr schwierig in zerfliesslichen glänzenden Nadeln krystallisirt, wurden mit 5 Grm. Dimethylamin (in 33 proc. Lösung) erhitzt. Die zum Syrup eingedunstete Lösung scheidet unter dem Exsiccator eine Menge kleiner Krystalle ab, welche, von der Mutterlauge befreit und in wenig Wasser gelöst, daraus rein erhalten werden. Das Dimethyltaurin bildet breite rhombische Tafeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten; durch Stehen über Schwefelsäure wird es wasserfrei. Wasser löst dasselbe sehr leicht mit saurer Reaction, auch 90 proc. Alkohol, woraus es in schneeähnlichen Nadelaggregaten krystallisirt. Von Aether wird es nicht aufgenommen. Dimethyltaurin schmilzt nicht; gegen 270° beginnt es sich zu bräunen. Mit Cyanamid vereinigt es sich zu Dimethyltaurocyamin, welches weiter unten beschrieben ist.

I. 0,4145 Grm. Substanz verloren über Schwefelsäure 0,044 Grm Wasser, bei 100°—110° nichts mehr.

II. 0,2806 Grm. erlitten, ebenso behandelt, einen Gewichtsverlust von 0,0296 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_2OH\end{cases}+H_2O$.	Gefunden. I.	II.
H_2O = 10,5 %	10,6	10,5

Analyse des trocknen Dimethyltaurins.

I. 0,2168 Grm. gaben 0,1448 Grm. H_2O uud 0,2481 Grm. CO_2.

II. 0,3385 Grm. lieferten, mit KOH und KNO_3 geschmolzen, 0,522 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C	31,4	31,2	—
H	7,1	7,4	—
S	20,9	—	21,1

Diäthyltaurin: $C_2H_4\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\SO_2OH\end{matrix}$.

Das aus dem sehr zerfliesslichen β-chloräthylsulfonsaurem Diäthylamin auf bekannte Weise gewonnene Diäthyltaurin wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in dünnen rhombischen Tafeln von 151° Schmelztemperatur erhalten; in Wasser löst es sich ausserordentlich leicht, ist aber trotzdem luftbeständig.

0,171 Grm. desselben lieferten 11,8 Ccm. N (bei 15° u. 767,7 Mm.).
0,221 Grm. gaben 0,2925 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
N	7,7	8,0
S	17,7	18,1

Methylphenyltaurin: $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)(C_6H_5)\\SO_2OH\end{cases}$.

Aus dem nicht krystallinischen Methylanilinsalz der β-Chloräthylsulfonsäure, mit Methylanilin dargestellt, wird das Methylphenyltaurin nur schwierig in krystallisirtem Zustande erhalten, am besten aus starkem Alkohol als seideglänzende Masse. Seine weingeistige Lösung färbt sich allmählich violett, mit Chlorkalksolution zuerst grün, dann tief blau, mit Eisenchlorid nach dem Erwärmen grün.

0,241 Grm. gaben 13,25 Ccm. N (bei 15° u. 767,7 Mm.).
0,0913 Grm. gaben 0,1017 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
N	6,5	6,4
S	14,9	15,2

Trimethyltaurin: $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_2OCH_3\end{cases}$ (?).

Von dem β-chloräthylsulfonsaurem Trimethylamin, welches durch längeres Stehen über Schwefelsäure als compacte Masse seideglänzender Nadeln erhalten wird, wurden 10 Grm. mit 20 Ccm. einer 25 proc. alkoholischen Trimethylaminlösung im Rohr auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohrinhalts hatte sich daraus eine krystallinische, chlorfreie Substanz abgeschieden, welche, mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt, in feinen rhombischen Prismen gewonnen wird; sie hat die oben angegebene Zusammensetzung des Trimethyltaurins:

I. 0,2006 Grm. desselben gaben 0,1432 Grm. H_2O und 0,2628 Grm. CO_2.

II. 0,292 Grm. lieferten 22 Ccm. N bei 16° und 758,5 Mm.

Berechn. für $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_3CH_3\end{cases}$.		Gefunden. I.	II.
C	35,9	35,7	—
H	7,8	7,9	—
N	8,4	—	8,6

Trimethyltaurin löst sich leicht in Wasser mit neutraler Reaction, krystallisirt daraus ohne Wasser; in Alkohol und in Aether ist es unlöslich. Selbst bei 300° bleibt es noch unverändert. Durch Natronlauge wird daraus Trimethylamin frei.

Phenyltaurin und Cyanamid.

Phenyltaurocyamin: $C_2H_4\begin{cases}N(C_6H_5)(C(NH)NH_2)\\SO_2OH\end{cases}$.

Nach Engel's[1]) und Dittrich's[2]) Untersuchungen vereinigt sich Taurin, sowie Methyltaurin mit Cyanamid zu Körpern, welche dem Glycocyamin und Sarkosin analog sind.

Phenyltaurin, sowie Dimethyltaurin (s. unten) verhalten sich ebenso gegen Cyanamid. 0,4 Grm. des letzteren wurden mit 2 Grm. Phenyltaurin (in wässriger Lösung) im Rohr

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1597.
[2]) Dies. Journ. [2] 18, 72.

5 Stunden lang auf 100° — 110° erhitzt. Der Rohrinhalt setzte Krystalle ab, welche, dem Phenyltaurin zwar täuschend ähnlich, doch das gesuchte Produkt der Umwandlung waren. Das Phenyltaurocyamin bildet glänzende Blättchen, krystallisirt ohne Wasser und reagirt neutral.

I. 0,1694 Grm. desselben gaben 0,086 Grm. H_2O u. 0,277 Grm. CO_2.
II. 0,2061 Grm. gaben 30,4 Ccm. N bei 15° und 767,7 Mm.

Berechnet.		Gefunden.	
		I.	II.
C	44,4	44,6	—
H	5,3	5,6	—
N	17,3	—	17,2

Dimethyltaurocyamin.

Durch Erhitzen von 1,5 Grm. Dimethyltaurin und 0,36 Grm. Cyanamid (in wässriger Lösung) auf 100°—110° und Eindunsten des Rohrinhalts erhält man einen Syrup, welcher allmählich harte Krystalle absetzt; diese, gut abgepresst, haben die Zusammensetzung von Dimethyltaurocyamin + 1 Mol. Wasser: $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_2(CNNH_2)\\SO_2OH\end{cases} + H_2O$.

I. 0,5126 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0456 Grm. H_2O = 8,9 pCt., berechnet auf 1 Mol. 8,45.

II. 0,1702 Grm. bei 100° getrockneter Subst. gaben 0,1058 Grm. Wasser und 0,1929 Grm. CO_2.

III. 0,1324 Grm. Subst. gaben 25,2 Ccm. N bei 16° u. 758,5 Mm. Druck.

Berechnet für trockne Substanz.		Gefunden.	
		II.	III.
C	30,8	30,9	—
H	6,7	6,9	—
N	21,5	—	21,7

Das Dimethyltaurocyamin löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether, hat schwach saure Reaction und schmilzt bei 245° unter Zersetzung.

Allgemeine Bemerkungen. — Bestimmte Regelmässigkeit bezüglich der Löslichkeit und der Schmelztemperaturen obiger Taurinderivate ergeben sich nicht. Da Methyltaurin in Alkohol nicht, Dimethyltaurin darin einigermassen löslich ist, sollte man erwarten, Trimethyltaurin

werde noch leichter darin aufgenommen; jedoch ist dies nicht der Fall. In Wasser sind alle drei gleich leicht löslich. — Die Schmelztemperaturen der drei Methylderivate steigen derart, dass Methyltaurin bei 241°, Dimethyltaurin bei 275° (unter Zersetzung) schmilzt, das Trimethylderivat aber bei 300° noch unverändert ist.

Verbindungen der Abkömmlinge des Taurins mit Salzsäure konnten nicht gewonnen werden.

Die Ausbeute von den im Obigen beschriebenen Körpern ist sehr gut. Bei Anwendung der Aminsalze von β-Chloräthylsulfonsäure ist ein Ueberschuss freien Amins zu vermeiden, während bei Darstellung der Taurinderivate aus dem Silbersalz überschüssiges Amin zur Wirkung gelangen muss: ein Zeichen dafür, dass der Bildung jener Derivate die des betreffenden Aminsalzes voraufgeht.[1])

Cardiff, University College, März 1885.

Ueber die Fällung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers aus Lösungen, die Antimonoxyd und Weinsteinsäure enthalten;

von

R. Schneider.

Im 22. Bande dieses Journals (S. 131—147) habe ich einen kurzen Auszug aus meiner im Januar 1880 erschienenen Schrift „über das Atomgewicht des Antimons“ gegeben, habe dabei indes nur den Abschnitt der Schrift etwas ausführlicher behandelt, der sich auf meine eigenen Arbeiten über den betreffenden Gegenstand und auf die von verschiedenen Seiten, besonders von Kessler[2]) dagegen erhobenen Einwände bezog. Bezüglich aller anderen Abschnitte der

[1]) In der Ueberschrift des vorhergehenden Aufsatzes von J. W. James (S. 411) steht irrthümlicher Weise β-Chlorpropionsäure statt β-Chloräthylsulfonsäure. (D. Red.)

[2]) Dies. Journ. [2] 21, 114.

Schrift habe ich mich möglichst kurz gefasst; auch auf eine detailirte Wiedergabe dessen, was ich (im zweiten Abschnitt) zu Gunsten der Arbeit von Cooke[1]) und zur Entkräftung einiger ihm gemachter Einwürfe ausgesprochen hatte, habe ich bei Abfassung des Auszuges verzichten zu sollen geglaubt, weil Cooke selbst inzwischen die Veröffentlichung neuer, seine früheren Angaben bestätigender Untersuchungen in nahe Aussicht gestellt hatte.

Wenn ich jetzt und nachdem die Verhandlungen über das Atomgewicht des Antimons längst zum Abschluss geführt worden sind, noch einmal auf die citirte Schrift und zwar speciell auf den Theil derselben zurückkomme, der von Cooke's Arbeit handelt, so ist meine Absicht dabei lediglich die, an einige dort beschriebene Versuche zu erinnern, die ich damals angestellt habe, um gewisse gegen Cooke erhobene Einwände auf ihren Werth und ihre Berechtigung zu prüfen. Ohne diesen Versuchen, die sich auf die Fällung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers aus antimon- und weinsteinsäurehaltigen Lösungen bezogen, besondere Wichtigkeit beizulegen, glaube ich doch, dass dieselben unter analytischem Gesichtspunkte einige und vielleicht etwas mehr Beachtung verdienen, als sie bisher gefunden zu haben scheinen.

Bei Gelegenheit einer der zahlreichen, von Cooke ausgeführten Chlorbestimmungen (im $SbCl_3$) wurde beobachtet, dass sich aus einer *ungewöhnlich concentrirten* Lösung von Chlorantimon in Weinsteinsäure beim Stehen über Nacht neben dem daraus gefällten Chlorsilber etwas Silberbrechweinstein ausgeschieden hatte. Aus dieser Angabe glaubte Kessler den Schluss ziehen zu dürfen, dass in sämmtlichen Niederschlägen von Chlor-, Brom- und Jodsilber, die Cooke aus den weinsteinsauren Lösungen der entsprechenden Antimonverbindungen gefällt hatte, Silberbrechweinstein „occludirt" worden sei. Und diese „Occlusion" werde — so wurde weiter behauptet — selbst nicht dadurch verhindert, dass man einen Ueberschuss des Fällungsmittels vermeide; sie

[1]) Proc. of the Amer. Acad. 12, 1; Sill. Amer. Journ. [3] 15, 41—49 u. 107—124; auch Ber. Berl. chem. Ges. 11, 255.

erfolge vom Momente der beginnenden Fällung an und nicht erst, wenn der Ueberschuss des Fällungsmittels hinzukomme.

Diese letztere Behauptung musste von vornherein als eine wenig begründete erscheinen. Um nur auf einen analogen Fall hinzuweisen, der laut und unzweideutig gegen dieselbe spricht, erinnere ich an den Verlauf der Reaction bei der maassanalytischen Bestimmung des Chlors nach dem bekannten Verfahren von Mohr. Die Schärfe und Brauchbarkeit dieses Verfahrens beruht doch eben darauf, dass bis zum Moment der *vollendeten Ausfällung* des Chlors nur Chlorsilber — ohne jede (bleibende) Beimengung von Silberchromat — abgeschieden wird, dass dagegen die letztere Verbindung erst nach Ueberschreitung jenes Momentes, das Ende der Reaction anzeigend, zur bleibenden Ausscheidung gelangt.

Es findet hier also vom Momente der *beginnenden Fällung* an keine „Occlusion“ von Silberchromat statt, obgleich dies Salz in neutralen Flüssigkeiten, wie sie hier allein in Betracht kommen, ganz unlöslich ist. Sollte es sich im obigen Falle mit dem Silberbrechweinstein, der noch dazu (wenn auch nicht ganz leicht) löslich ist, anders verhalten haben? Wohl schwerlich.

Gerade deshalb aber, weil der Silberbrechweinstein durchaus nicht unlöslich ist (s. darüber w. u.), hatte auch die weitere Annahme von Kessler, dass bei den Fällungen der Halogene eine durch den unvermeidlichen Ueberschuss an Silberlösung bedingte nachträgliche Ausscheidung von Silberbrechweinstein erfolgt sein könne, wenig Wahrscheinlichkeit für sich, — umsoweniger, als jener Ueberschuss nach Cooke's ausdrücklicher Angabe bei allen Fällungen auf ein möglichst geringes Maass beschränkt wurde.

Ueberdies aber wird — wovon ich mich durch besondere Versuche überhaupt habe — aus mässig verdünnten Lösungen von Brechweinstein in Weinsteinsäure selbst durch einen stärkeren Zusatz von Silbernitrat kein Silberbrechweinstein gefällt.

Eine Lösung von 2 Grm. Brechweinstein und 6 Grm. Weinsteinsäure in etwa 400 Ccm. Wasser zeigte auf Zusatz

von 0,5 Grm. Silbernitrat, selbst nach zweitägigem Stehen (im Dunkeln) nicht die geringste Ausscheidung von Silberbrechweinstein.

Selbst in einer Lösung von 3 Grm. Brechweinstein und 6 Grm. Weinsteinsäure in 500 Ccm. Wasser, mit 1 Grm. Silbernitrat versetzt, war nach 24 Stunden noch keine Ausscheidung von Silberbrechweinstein zu bemerken.

Als ein fernerer Beweis dafür, dass die obige Annahme sich mit den Thatsachen nicht in Einklang befindet, darf das Ergebniss der folgenden Versuchsreihe angesehen werden.

Es wurden nahezu äquivalente Mengen von reinem Chlor-, Brom- und Jodkalium in Wasser gelöst und von jeder dieser drei Lösungen vier gleiche Volumina abgemessen. Von diesen je vier Proben gleicher Qualität wurden je zwei mit einer Auflösung von reinem Antimonoxyd in Weinsteinsäure versetzt und zwar in solchem Verhältniss, dass auf je 3 Atome der Halogene 1 Atom Antimon in der Lösung enthalten war.

Nachdem darauf sämmtliche Proben auf je 300 Ccm. verdünnt worden waren, wurden sie mit Silberlösung im geringen Ueberschuss gefällt. Gegen das Ende der Fällung wurde stark verdünnte Silberlösung in einzelnen Ccm. (1 Ccm. = 0,001 Grm. Ag) zugefügt und wenn das letzte Ccm. nicht mehr gewirkt hatte, noch ein solches zugesetzt, so dass der Ueberschuss an Silber etwa 0,002 — 0,0025 Grm. betrug.

Die Filtrationen wurden vorgenommen, sobald die Flüssigkeit sich nach öfterem Aufrühren der Niederschläge hinreichend geklärt hatten — etwa $1^1/_2$ Stunden nach der Fällung. — Selbstverständlich wurden die Fällungen, Filtrationen und Trocknungen der Niederschläge unter Abhaltung des Lichts ausgeführt.

Die folgende Zusammenstellung, in welcher unter I die Fällungen aus den reinen Chlor-, Brom- und Jodkaliumlösungen, unter II die aus den antimonhaltigen Lösungen herrührenden verzeichnet sind, giebt Auskunft über die erhaltenen Resultate.

	I.		II.	
	1.	2.	1.	2.
Ag Cl	1,3965 Grm.	1,396 Grm.	1,3955 Grm.	1,396 Grm.
Ag Br	1,8225 „	1,822 „	1,822 „	1,82275 „
Ag J	2,2855 „	2,2865 „	2,286 „	2,28625 „

Wie man sieht, zeigen diese Zahlen untereinander keine grösseren Schwankungen, als sie durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler bedingt zu sein pflegen. Da demnach die Niederschläge der Versuchsreihe II im Durchschnitt nicht schwerer waren als die unter I erhaltenen, so durfte mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass dieselben auch Silberbrechweinstein nicht enthielten oder doch höchstens Spuren davon, die, weil innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegend, sich bei den vorstehenden Analysen der directen Beobachtung entziehen konnten.

Um indes mit noch grösserer Sicherheit über die heikle Frage nach der angeblichen „Occlusion“ von Silberbrechweinstein entscheiden zu können, musste man auf eine directe Nachweisung dieser Substanz bedacht sein. Nach verschiedenen vergeblichen, in dieser Richtung angestellten Versuchen bin ich endlich bei einem Verfahren stehen geblieben, das in der That die directe Nachweisung sehr geringer Mengen von Silberbrechweinstein selbst dann gestattet, wenn dieselben — wie im vorliegenden Falle — relativ grossen Mengen von Chlor-, Brom- oder Jodsilber beigemengt sind. Das Detail dieses Verfahrens ergiebt sich aus dem Folgenden.

Es ist bekannt, dass auf Zusatz von Silberlösung zu einer verdünnten Auflösung von Antimonoxyd in Kali in Folge der Ausscheidung von Silberoxydul[1]) sofort Schwärzung eintritt. Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei der Behandlung von Silberbrechweinstein mit dünner Kalilösung: es tritt sofort (je nach der Concentration) Schwärzung oder Bräunung[2]) ein und zwar von solcher Intensität, dass selbst

[1]) Neben Silberoxydul scheiden sich hierbei auch Silberoxyd und Antimonoxyd aus, während antimonsaures Kali in Lösung übergeht (H. Rose, Traité complet de chim. anal. T. I, p. 264).

[2]) Bei Anwendung sehr stark verdünnter Kalilösung erscheint die Flüssigkeit rothbraun und ist anfangs ganz durchsichtig, lässt aber

sehr geringe Mengen von Silberbrechweinstein auf diese Weise noch deutlich angezeigt werden. Trägt man in dünne Kalilösung 1 Mgrm. Silberbrechweinstein (vorher mit Wasser zerrieben) ein, so zeigt die Flüssigkeit selbst nach der Verdünnung bis auf 100 Ccm. noch eine deutlich erkennbare rothbraune Färbung.

Da nun frischgefälltes Chlorsilber durch stark verdünnte Kalilösung nicht verändert wird, so musste sich, falls dasselbe Silberbrechweinstein beigemengt enthielt, dieser durch Zusatz von dünner Kalilösung nachweisen lassen. Um die Richtigkeit dieses Schlusses zu prüfen, habe ich folgenden Versuch angestellt.

Von einer Chlorkaliumlösung von der Stärke der bei den obigen Versuchen (s. o. S. 423) angewandten wurden drei gleiche Portionen abgemessen und eine derselben mit weinsteinsaurem Antimonoxyd (in demselben Verhältniss wie oben) versetzt. Darauf wurden die drei Proben jede auf 300 Ccm. verdünnt und mit Silberlösung in geringem Ueberschuss gefällt. Die vollkommen (zuerst durch Decantiren, zuletzt auf dem Filtrum mit heissem Wasser) ausgewaschenen Niederschläge wurden durch Abspritzen vom Filter in gleich grosse Bechergläser übertragen und jeder Niederschlag in etwa 50 Ccm. Wasser vertheilt.

Nachdem zu dem einen der beiden aus reiner Chlorkaliumlösung gefällten Niederschläge 1 Mgrm. Silberbrechweinstein zugefügt worden war, wurden alle drei Proben mit der gleichen Menge dünner Kalilösung versetzt. Während die mit Silberbrechweinstein vermischte Probe sofort (besonders in der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit) deutliche Bräunung zeigte, blieb der aus der antimonhaltigen Lösung gefällte Niederschlag *ebenso unverändert*, wie das aus reiner Chlorkaliumlösung gefällte Chlorsilber. Derselbe war also von Silberbrechweinstein völlig frei.

Auf ähnliche Weise habe ich je drei Proben (à etwa 2 Grm.) von frischgefälltem Brom- und Jodsilber (je eine

---

nach 24stündigem Stehen Flocken von schön rothbrauner Farbe fallen. Sollte unter diesen Umständen antimonsaures Silberoxydul entstehen?

Probe aus antimonhaltiger, je zwei aus antimonfreier Lösung gefällt) untersucht, habe mich aber dabei, da diese Verbindungen selbst von dünner Kalilösung schwach angegriffen werden, anstatt einer solchen einer dünnen Auflösung von kohlensaurem Kali bedient, die, ohne die Farbe des Brom- und Jodsilbers zu verändern, auf Silberbrechweinstein in ähnlicher Weise (nur etwas träger) wie dünne Kalilauge, d. h. unter Bräunung zersetzend einwirkt.

Im Uebrigen wurden diese Versuche ganz ebenso ausgeführt wie die mit Chlorsilber angestellten. Die dabei beobachteten Erscheinungen waren die folgenden:

Die beiden mit je 1 Mgrm. Silberbrechweinstein versetzten Niederschläge — wie alle anderen in je 50 Ccm. Wasser vertheilt — erschienen sehr bald nach Zusatz von kohlensaurem Kali während des Umrührens missfarbig, nach dem Absetzen in der überstehenden Flüssigkeit eine deutliche bräunlich-graue Trübung hinterlassend; dagegen behielten die beiden aus den antimonhaltigen Lösungen gefällten Niederschläge — ganz ebenso wie die beiden Fällungen von reinem Brom- und Jodsilber — nach dem Zusatz von kohlensaurem Kali *ihre rein gelblich-weise resp. hellgelbe Farbe dauernd bei*, während die überstehende Flüssigkeit vollkommen farblos erschien.

Nach den Ergebnissen dieser sämmtlichen Versuche, darf es wohl als erwiesen gelten, *dass, wenn eines der Halogene aus Lösungen, die zugleich Antimonoxyd und Weinsteinsäure enthalten, durch Silberlösung gefällt wird, bei hinreichender Verdünnung der Flüssigkeit und bei Anwendung eines möglichst geringen Ueberschusses von Silberlösung Niederschläge erhalten werden, in denen Silberbrechweinstein in nachweisbarer Menge nicht enthalten ist.*

Cooke ist, wenn auch auf anderen Wegen, zu ganz demselben Resultat gelangt.

Bekanntlich haben sich Cooke's spätere Untersuchungen über das Atomgewicht des Antimons[1]) im Vorzuge und fast

[1]) S. darüber: Vorläufige Mittheilung in Proc. of the Amer. Acad. 15, 251 (März 1880); auch Ber. Berl. chem. Ges. 13, 951. Ferner die ausführlichen Bericht in Proc. of the Amer. Acad. 17, 1—28 (Mai 1881).

ausschliesslich auf eine möglichst genaue Ermittelung der Zusammensetzung des Bromantimons bezogen, weil diese Verbindung nach ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten, besonders aber wegen der Sicherheit, mit der ihre Reindarstellung gelingt, vor anderen geeignet erschien, als Basis für die Atomgewichts-Bestimmung zu dienen.

Deshalb war es für ihn von besonderer Wichtigkeit, gerade für das bei den einzelnen Bestimmungen (aus der weinsteinsauren Lösung des Antimonbromids) gefällte Bromsilber den Beweis zu erbringen, dass dasselbe von beigemengtem Silberbrechweinstein völlig frei gewesen sei. Diesen Beweis hat Cooke dadurch geliefert, dass er bei zwei Proben des gefällten Bromsilbers, deren Gewicht zwischen 4 und 5 Grm. schwankte, zunächst das Gewicht nach dem Trocknen des Niederschlags bei 150° bestimmte, dann nach dem Erhitzen desselben bis zum Schmelzen. In dem einen Falle wurde bei der zweiten Wägung eine Gewichtsabnahme um 0,1 Mgrm., im zweiten eine solche von 0,2 Mgrm. beobachtet. Daraus ergiebt sich mit einfacher Consequenz, dass das Bromsilber keine Weinsteinsäure und folglich auch keinen Silberbrechweinstein in deutlich nachweisbarer Menge enthielt.

Ferner hat Cooke aus den Löslichkeitsverhältnissen des Silberbrechweinsteins, die er genau bestimmte — (und zwar dahin, dass 1 Theil dieses Salzes sich in 100 Theilen siedenden und in etwas weniger als 500 Theilen Wassers von mittlerer Temperatur löst) —, gefolgert und gewiss mit Recht gefolgert, dass die Möglichkeit einer Mitfällung von Silberbrechweinstein mit den aus weinsteinsaurer Lösung abgeschiedenen Niederschlägen von Chlor-, Brom- und Jodsilber unter den von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen völlig ausgeschlossen erscheine. Seine darauf bezüglichen Worte lauteten:

„There is obviously therefore no danger of the formation of this product (silver emetic) in the precipitation of chlorine, bromine, or jodine from solutions of the antimony compounds of these elements in tartric acid, unless the excess of silver nitrate is very large and the solutions very concentrated; and although we have most carefully looked

for it in the precipitate we have never discovered it, except under the peculiar conditions described in our former paper, and our fear, that it might be occluded by these precipitates was wholly infounded."

Wie man bemerken wird, stimmen diese Worte ihrem Sinne nach mit denen, in denen ich oben (vor. S.) die Ergebnisse meiner eigenen, schon früher gemachten Beobachtungen zusammengefasst habe, vollkommen überein.

Berlin, im April 1885.

Ueber fractionirte Destillation im Wasserdampfstrome;

von

F. Rasiński.[1])

(Zweite vorläufige Mittheilung.)

Im letzten Hefte der Berliner Berichte ist eine Mittheilung von Hrn. Lazarus über die fractionirte Destillation im Wasserdampfstrom erschienen. Da ich mich seit einiger Zeit mit dem Studium derselben Methode in ihrer Anwendung auf die Untersuchung des bakischen Erdöls beschäftige — worüber von mir in diesem Journal[2]) eine kurze Notiz veröffentlicht ist — so erlaube ich mir bei dieser Gelegenheit etwas Näheres hier mitzutheilen.

1) Die zuerst von Mendelejew[3]) bei der gewöhnlichen Destillation beobachteten Krümmungen der Destillations-

---

[1]) Der Gesellschaft der poln. Naturforscher zu Lwów, 6. März 1885 vorgelegt.

[2]) Bd. 29, 39.

[3]) Journ. d. russ. chem. Ges. Protocoll 1883, S. 189. Ber. Berl. chem. Ges. 1883, S. 1225.

curven[1]) habe auch ich bei dieser Methode feststellen können.[2])

3) Vor der Entstehung dieser Curvenkrümmungen lässt sich ein Anhäufen der Fractionen an gewissen Punkten der Curve wahrnehmen, aus welchen sich nach wiederholten Destillationen die genannten Beugungsstellen ausbilden.

Diese Anhäufungs- und Krümmungserscheinungen wiederholen sich nach gleichen Intervallen in der Achse der specifischen Gewichte, wie es aus nebenstehenden Zahlen zu ersehen ist:

	1.		2.		3.		4.
Die Anhäufungs- und Krümmungspunkte	·7797		·7963		·8128		·8296
Intervalle		·0166		·0165		·0168	

Diese Erscheinungen sind erst bei der 8.—9. Destillation zu beobachten. Ich erwarte noch eine fünfte Krümmung beim specifischen Gewichte 0,846—0,847, um sie aber nachweisen zu können, brauche ich noch einige Destillationen auszuführen.

4) Die Maximal- und Minimalpunkte der Krümmungen entfernen sich mit jeder folgenden Destillation von einander, wie es aus der beigeführten Tabelle folgt:

Dest.	die erste Krümmung		die zweite Krümmung		die dritte Krümmung	
9	0 bei	·7797	·0002 von	·7962—·7964	0 bei	·8128
10	·0005 von	·7795—·7800	·0012	·7957—·7969	·0002 von	·8127—·8129
11	·0013	·7792—·7805	·0023	·7951—·7974		
12			·0028	·8949—·7977		
13			·0035	·7944—·7979	·0013	·8122—·8134
14	·0032	·7780—·7813				
16	·0051	·7771—·7822				
18	·0058	·7766—·7824				
20	·0068	·7762—·7830				
21 [3])	·0074	·7758—·7832				
24	·0083	·7752—·7835				

[1]) Auf der Abscisse — die Temperaturen auf der Ordinate — die entsprechenden specifischen Gewichte der Fractionen.

[2]) Die Abscissen = die Volumverhältnisse der überdestillirten Wasser- und Oelmengen, die Ordinaten = die entsprech. spec. Gew.

[3]) Nach zwanzig Destillationen im Wasserdampfstrome wurde das Oel auf gewöhnliche Weise fractionirt.

5) Nachdem sich die erwähnten Anhäufungen auf beschriebenen Weise in Krümmungen aufgelöst haben, kommen sie wieder zum Vorschein, wobei sie jedoch mit den Maximum- und Minimumpunkten der Krümmung nicht zusammenfallen.

Indem ich mich für diesmal mit dieser kurzen Mittheilung begnüge, beeile ich mich hier hinzuzufügen, dass diese Notiz keineswegs die Absicht hat, Hrn. Lazarus das Recht, dieses Gebiet zu bearbeiten, absprechen zu wollen: sie ist nur durch den Wunsch veranlasst worden, ihrem Autor die Möglichkeit zu gestatten, sobald das im Ansammeln begriffene Material es ihm erlauben wird, über die Frage der Anwendbarkeit dieser Methode noch Manches mitzutheilen.

Petersburg, Mendelejew's Laborat., im März 1885.

Ueber Ferrocyanverbindungen;

von

A. Étard und G. Bémont.[1])

Erhitzt man trocknes Ferrocyankalium im luftleeren Raume, bis es teigige Beschaffenheit annimmt, so zersetzt sich ein Theil desselben in Cyankalium, welches man mit Alkohol extrahiren kann, und in das Salz Williamson's gemäss folgender Geichung:

$$2\,Fe(CN)_6K_4 = 6\,KCN + Fe(CN)_6FeK_2.$$

Das letztere, in Wasser unlöslich, bildet grosse gelbe Krystalle; es wird bei Rothgluth in Cyankalium, Cyan und Eisen zersetzt:

$$Fe(CN)_6FeK_2 = 2KCN + 2(CN)_2 + Fe_2.$$

Dies sind auch unter anderen Bedingungen die Zersetzungsprodukte des Ferrocyankaliums.

---

[1]) Aus Compt. rend. **100**, 108.

Durch Zusammenbringen von Ferrocyanverbindungen mit Ammoniaksalzen, insbesondere Chlorammonium, entstehen verschiedene Körper, deren Zusammensetzung von den Versuchsbedingungen abhängig ist.

Bunsen hat früher eine derartige Verbindung:

$$Fe(CN)_6(NH_4)_4 + 2\,H_4NCl$$

untersucht.

Durch Eintröpfeln einer Lösung von Ferrocyankalium in eine siedende Salmiaklösung setzen sich bei Abschluss der Luft beide Salze um in Cyanammonium, Chlorkalium und das obige Salz Williamson's:

$$2\,Fe(CN)_6K_4 + 6\,H_4NCl = 6\,H_4NCN + 6\,KCl + Fe(CN)_6FeK_2.$$

Lässt man die Salze in kalt gesättigter Lösung auf einander wirken, und zwar so, dass gleiche Volume beider (Ferrocyankalium in erbsengrossen Stücken) mit dem zweifachen Volum Wasser von 25° geschüttelt werden, so setzt sich ein sandiges Pulver ab, welches aus Wasser (von 35° bis 40°) in gelblichen, das Licht stark brechenden Krystallen erhalten wird. Dieses Salz hat die Zusammensetzung:

$$Fe(CN)_6.(H_4N)_3K.2\,H_4NCl.$$

Ferrocyanammonium lässt sich durch Sättigen von Ferrocyanwasserstoff mit Ammoniak und Fällen der Lösung mit Alkohol in festem Zustande gewinnen; versucht man die wässrige Lösung einzudunsten, so zerlegt es sich unter Abspaltung von Cyanammonium. — Mit Salmiak zusammengebracht, bildet dasselbe das bekannte Doppelsalz:

$$Fe(CN)_6.(NH_4)_4.2\,H_4NCl,$$

welches sich bemerkenswerther Weise leicht in Cyanammonium und Eisenchlorür zersetzt: ein Beweis mehr dafür, dass in den Ferrocyanverbindungen das Eisen als zweiwerthiges Metall enthalten ist.

Ueber Verbindungen von arseniger Säure und Arsensäure;

von

A. Joly.[1])

Beim Oxydiren der arsenigen Säure mit Salpetersäure resultirt zuweilen ein saures Liquidum. welches, nach seinen reducirenden Eigenschaften zu urtheilen, noch arsenige Säure enthält. Durch Concentriren solcher Lösungen setzen sich daraus kleine, nadelförmige Krystalle ab, welche die Zusammensetzung: $2\,As_2O_5 . 3\,As_2O_3 + 3\,H_2O$ haben. Reichlich entsteht diese Verbindung durch gelindes Erwärmen von 100 Grm. As_2O_3 mit 25—30 Ccm. concentrirter Salpetersäure; kurz nachdem die Reaction unter Entwicklung rother Dämpfe in Gang gekommen ist, erstarrt die Masse zu einem Gemisch obiger Verbindung und arseniger Säure.

Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt sich die Doppelverbindung in ihre Componenten. — Sie ist übrigens nicht die einzige, bei obigem Processe sich bildende. Lässt man dabei eine grosse Menge der arsenigen Säure unoxydirt, so entsteht eine, in rectangulären Blättchen krystallisirende Verbindung: $As_2O_5 . 2\,As_2O_3$ (+ aq). Ist dagegen Arsensäure im Ueberschuss vorhanden, so resultirt eine in feinen Nadeln krystallisirende: $As_2O_5 . As_2O_3$ (+ aq). Auch die beiden letzten Verbindungen werden durch Wasser zerlegt.

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. **100**, 1221.

Elektrochemische Studien;

von

Wilh. Ostwald.

Zweite Abhandlung.

Das Verdünnungsgesetz.

1. Einleitung. Der unerwartet grosse Wechsel, welchen die Reactions- und die dieser proportionale elektrische Leitfähigkeit schwacher Säuren bei zunehmender Verdünnung zeigt[1]), scheint die Bedeutung der von mir nach verschiedenen Methoden übereinstimmend gefundenen Affinitäts- oder Reactionswerthe der Säuren auf ein ziemlich geringes Maass herabzudrücken. Denn wenn auch die Gültigkeit derselben Zahlenwerthe für die Reactionsfähigkeit unabhängig von der besonderen Art der Reaction bestehen bleibt und diese somit unzweifelhaft das messen, was man die Affinität oder Stärke der Säuren nennt, so kann doch der Charakter von Naturconstanten nicht ferner Werthen beigelegt werden, die unter Umständen bei wechselnder Verdünnung sich wie 1 zu 100 ändern.

Die Frage nach den Gesetzen, welchen die Reactions- oder, was dasselbe ist, die elektrische Leitfähigkeit der Säuren unterliegen, musste daher erheblich vertieft werden, insbesondere musste erforscht werden, ob nicht der Einfluss der Verdünnung, der bald so überaus gross, bald sehr gering ist, sich selbst gesetzmässig darstellen lässt. Ich hoffe nun zeigen zu können, dass derartige Gesetze allerdings vorhanden sind. Es hat sich ergeben, dass der Einfluss der Verdünnung auf die Leitfähigkeit der verschiedensten Säuren durch eine und dieselbe Function ausgedrückt wird, dergestalt, dass die Natur der Säure eine Constante in derselben bestimmt. Diese Constante lässt sich aus einer einzigen Beobachtung ableiten, und durch sie ist die jedem anderen Verdünnungsgrade zugehörige Leitfähigkeit im Voraus gegeben.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 228 (1884).

Ich beeile mich, hinzuzufügen, dass dies nur für verdünnte Lösungen, deren Gehalt 2—3 Proc. nicht übersteigt, von mir nachgewiesen ist. Wie sich concentrirte Säuren verhalten, muss noch besonders untersucht werden. Ferner treten bei mehrbasischen Säuren, in denen sich verschiedene Wasserstoffatome an der elektrolytischen Leitung betheiligen, entsprechend mehr Constanten ein, wie das späterhin genauer erörtert werden wird.

2. Die moleculare Leitfähigkeit. Die Erkenntniss einer derartig allgemeinen Beziehung ist mir durch den schon früher[1]) von mir dargelegten Begriff der molecularen Leitfähigkeit möglich geworden. In seiner grossen Arbeit über das Leitvermögen wässriger Lösungen hat F. Kohlrausch darauf hingewiesen, wie der in der Physik gebräuchliche, auf bestimmte Dimensionen bezogene Begriff der elektrischen Leitfähigkeit sich auf Lösungen nicht ohne Zwang, ja Unnatürlichkeit anwenden lässt.[2]) Kohlrausch sucht diesem Uebelstande dadurch zu entgehen, dass er die „physikalisch" bestimmte Leitfähigkeit der Lösungen mit der in gleichen Volumen enthaltenen relativen Anzahl elektrolytisch leitender Moleküle in Beziehung setzt. Indem er die Abhängigkeit beider durch eine empirische Gleichung darstellt und in dieser die Zahl der Moleküle unbegrenzt abnehmen lässt, gelangt er zu einem Grenzwerth, dem sich das Verhältniss zwischen Leitfähigkeit und Molekülzahl bei unendlicher Verdünnung annähert, und den er als das „moleculare Leitungsvermögen des Stoffes in wässriger Lösung" bezeichnet.

Den so definirten Werthen haftet indessen die ganze, vom Autor selbst hervorgehobene Bedenklichkeit einer Extrapolation aus einer empirischen Formel, welche eine rationelle Bedeutung sicher nicht hat, an, und macht die darauf gegründeten Schlüsse unsicher. Ich habe deshalb, um mit unzweideutigen Grössen rechnen zu können, die Entwickelung nach dem Vorgange von Lenz noch einen Schritt weiter

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 227 (1884).
[2]) Wied. Ann. 6, 13, Anmerk. (1879).

geführt als Kohlrausch, indem ich das Leitvermögen durch die „Molekülzahl“ m dividirte und somit nicht auf gleiche Querschnitte, sondern auf solche, die eine gleiche Anzahl leitender Moleküle enthalten, bezog. In meiner ersten Abhandlung habe ich die einfache und anschauliche Vorstellung dargelegt, zu welcher der so definirte Begriff der molecularen Leitfähigkeit in Bezug auf die elektrolytischen Vorgänge führt: sie ist nichts als die Geschwindigkeit, mit welcher die elektrolytischen Theilmoleküle den Transport der Elektricität ausführen.

Um das Gesagte in Formeln zu fassen, sei k die wie gewöhnlich definirte specifische Leitfähigkeit und v das Volum der Lösung, welche das Moleculargewicht des Elektrolyts (in Grammen) enthält, oder mit anderen Worten, ihr Molecularvolum. Alsdann ist nach meiner Definition das moleculare Leitvermögen $m = kv$. Ist statt v das Gewicht p des Stoffes in 100 Theilen der Lösung, und das specifische Gewicht s derselben gegeben, so ist ihr Molecularvolum $v = \frac{100\,A}{ps}$, wo A das Moleculargewicht darstellt, und für das moleculare Leitvermögen erhält man somit $m = \frac{100\,Ak}{ps}$.

3. Experimentelle Methoden. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit sind sämmtlich nach der Methode von Kohlrausch, für deren Zuverlässigkeit ich noch neuerdings Belege gebracht habe, gemacht worden. Ohne dies ausgezeichnete Verfahren hätte ich die Arbeit schwerlich ausführen können. Die Anordnung war die gewohnte; als Widerstandsgefässe benutzte ich ein U-förmiges, nach Kohlrausch für besser leitende Flüssigkeiten und für schlechter leitende die Vorrichtung von Arrhenius, mit einer Electrodenentfernung von etwa 5 Mm. Die Widerstandscapacität beider Gefässe verhielt sich etwa wie 1 : 30; die Widerstände der Lösungen schwankten darin zwischen 10 und 8000 S und liessen sich somit noch gut messen.

Ein Widerstandskasten von E. Hartmann von 0,1 bis 4000 S diente zum Vergleich.

Die Lösungen der Säuren untersuchte ich in Verdünnungen, welche wie die ganzen Potenzen von zwei zunahmen. Zwei Pipetten von je 10 Ccm. waren so graduirt, dass die eine, nachdem sie 5 Minuten lang zum Abtropfen auf Fliesspapier gestanden hatte, bis zum Strich genau so viel Wasser aufnahm, als die andere bei freiwilligem Ausfluss unter Abblasen des letzten Tropfens hergab. Nachdem von der Ausgangslösung 20 Ccm. in das Widerstandsgefäss gegeben waren und die Widerstandsmessung ausgeführt war, wurden mittelst der ersten Pipette 10 Ccm. der Lösung entfernt und durch 10 Ccm. Wasser aus der zweiten Pipette ersetzt. In derselben Weise geschah innerhalb des Widerstandsgefässes die weitere Verdünnung, die ich gewöhnlich bis zur 13. oder 14. Potenz (gleich 8192 und 16386 Lit. pro Aeq., entsprechend 0,1 bis 0,3 Mgrm. Substanz im Messgefäss) fortsetzte. Dieses Verfahren erwies sich als das beste; insbesondere war die vorgängige Herstellung der Lösungen in besonderen Gefässen viel grösseren Fehlerquellen durch Spuren von Verunreinigungen ausgesetzt, die sich bei den sehr geringen Substanzmengen sehr fühlbar machten.[1])

Die Widerstandsgefässe standen in einem Thermostat, welcher innerhalb eines Zehntelgrades die Temperatur von 25° hielt. In demselben befand sich gleichfalls der zur Verdünnung dienende Wasservorrath, sodass ich zwischen den

---

[1]) Ich habe mich bei dieser Gelegenheit überzeugt, wie schwer es ist, Glasflächen vollkommen zu reinigen. Ein Glas, welches mit Salzsäure und darauf fünf oder sechs Mal mit Wasser ausgespült war, gab an eine sehr verdünnte Essigsäure noch Salzsäure in kleinen Mengen ab, was sich durch eine deutliche Zunahme des Leitvermögens verrieth. Auch das Ausspülen mit heissem Wasser half nicht viel. War Kalilauge in dem Glase gewesen, so nahm das Leitvermögen der Säure durch partielle Neutralisation allmählich ab. Freilich handelt es sich hier um sehr geringe Substanzmengen, wie sie eben nur durch Widerstandsmessungen ermittelt werden können. Gläser, die innerhalb 24 Stunden keinen merklichen Einfluss auf ihren Inhalt ausübten, erhielt ich durch fünf Minuten langes Ausblasen mit Wasserdampf und darauf folgendes Trockenblasen mit erwärmter Luft.

einzelnen Messungen keine Zeit mit dem Abwarten der constanten Temperatur zu verlieren brauchte.

Das Verfahren der Verdünnung schliesst sich somit ganz dem von S. Arrhenius in seiner mehrfach citirten Arbeit benutzten an, nur dass die umständliche Wägung durch die viel bequemere Messung ersetzt war. Ich war anfangs im Zweifel, ob nicht das Platinschwarz der Elektroden merkliche Mengen des gelösten Stoffes adsorbire, welche bei zunehmender Verdünnung allmählich wieder abgegeben wurden und so die Messungen fehlerhaft machten. Das konnte ich indessen einfach prüfen, indem ich einmal die Lösung durch successives Verdünnen im Messgefäss, das andere Mal unmittelbar in einem graduirten Kolben herstellte. Wiederholte Versuche ergaben, dass die Lösungen übereinstimmten, sodass die angedeutete Fehlerquelle jedenfalls nur von geringem Betrage ist. Beispielsweise zeigte Bromwasserstoffsäure, 81 Grm. auf 256 Liter:

direct verdünnt 459,0
successive verdünnt . . . . 459,8.

4. Der Grenzwerth der molecularen Leitfähigkeit. In den nachstehenden Tabellen finden sich für einige, das höchste Leitvermögen besitzende Säuren die Messungen der molecularen Leitfähigkeit. Die Tabellen enthalten unter v die Volume in Litern, welche das Moleculargewicht der Säuren in Grammen enthalten, unter p die Verdünnungsexponenten, d. h. die Exponenten der Potenzen von 2, welche der Verdünnung v entsprechen, sodass immer $v = 2^p$, unter m_1, m_2 und m die zweimal unabhängig bestimmten molecularen Leitfähigkeiten für die entsprechende Verdünnung sowie deren Mittelwerth, sämmtlich ausgedrückt in zufälligen Einheiten.

Tab. I. Chlorwasserstoff, HCl.

p	v	m_1	m_2	m
1	2	77,7	78,2	77,9
2	4	80,8	80,9	80,9
3	8	83,7	83,5	83,6
4	16	85,5	85,3	85,4

p	v	m_1	m_2	m
5	32	87,1	86,8	87,0
6	64	87,9	88,3	88,1
7	128	88,7	88,6	88,7
8	256	89,0	89,4	89,2
9	512	89,7	89,5	89,6
10	1024	89,8	89,2	89,5
11	2048	89,7	89,2	89,5
12	4096	88,9	88,3	88,6
13	8192	87,2	86,0	86,6
14	16384	83,2	—	83,2

Tab. II. Bromwasserstoff, HBr.

1	2	80,3	80,4	80,4
2	4	83,4	83,3	83,4
3	8	85,1	85,0	85,1
4	16	86,5	86,6	86,6
5	32	87,8	88,0	87,9
6	64	88,7	89,0	88,9
7	128	89,5	89,2	89,4
8	256	89,6	89,6	89,6
9	512	89,6	89,8	89,7
10	1024	89,2	89,7	89,5
11	2048	88,5	89,2	88,9
12	4096	87,3	87,8	87,6

Tab. III. Jodwasserstoff, HJ.

1	2	80,8	80,0	80,4
2	4	83,2	83,2	83,2
3	8	85,0	84,8	84,9
4	16	86,6	86,2	86,4
5	32	87,9	87,2	87,6
6	64	88,8	88,6	88,7
7	128	89,8	89,0	89,4
8	256	89,9	89,4	89,7
9	812	89,8	89,6	89,7
10	1024	89,4	89,1	89,3
11	2048	89,2	88,8	89,0
12	4096	87,8	87,8	87,8

Die Jodwasserstoffsäure enthielt Spuren von Schwefelwasserstoff, auch waren die Elektroden mit diesem Gase behandelt worden, da sonst unter ihrem Einflusse der Jodwasserstoff alsbald oxydirt wurde und die Lösung unter

Braunfärbung eine merklich verminderte Leitfähigkeit annahm. Bei den eben mitgetheilten Versuchen war die Säure bis zum Schluss volkommen farblos geblieben.

Tab. IV. Salpetersäure, $HO.NO_2$.

p	v	m_1	m_2	m
1	2	77,8	77,9	77,9
2	4	80,5	80,2	80,4
3	8	82,8	82,7	82,8
4	16	84,8	84,9	84,9
5	32	86,6	86,2	86,3
6	64	87,2	87,5	87,4
7	128	88,0	88,4	88,2
8	256	88,3	88,5	88,4
9	512	88,7	88,9	88,8
10	1024	88,7	89,0	88,9
11	2048	88,1	88,2	88,2
12	4096	86,7	86,7	86,6
13	8192	83,6	83,9	83,7

Tab. V. Chlorsäure, $HO.ClO_5$.

1	2	77,9	77,9	77,9
2	4	80,1	80,3	80,2
3	8	82,2	82,3	82,3
4	16	83,9	84,0	84,0
5	32	85,2	85,3	85,3
6	64	86,4	86,4	86,4
7	128	88,0	87,7	87,9
8	256	88,8	88,5	88,7
9	512	88,8	88,5	88,7
10	1024	88,6	88,5	88,6
11	2048	87,8	86,8	87,3
12	4096	86,0	85,4	85,7

Tab. VI. Ueberchlorsäure, $HO.ClO_7$.

1	2	79,2	79,0	79,1
2	4	82,2	82,1	82,2
3	8	84,6	84,5	84,6
4	16	86,0	86,3	86,2
5	32	88,3	87,9	88,1
6	64	89,1	89,2	89,2
7	128	89,3	90,0	89,7
8	256	89,8	90,0	89,9

p	v	m_1	m_2	m
9	512	89,6	90,0	89,8
10	1024	89,6	89,9	89,8
11	2048	89,1	88,7	89,3
12	4096	88,6	86,0	87,8

Den vorstehenden Zahlenreihen ist folgendes gemeinsam. Bis zur Verdünnung 1024 zeigen sämmtliche ein Wachsthum des molecularen Leitvermögens mit steigender Wassermenge; dieses strebt einem Maximum zu, welches bei den verschiedenen Säuren annähernd gleich ist. Der höchste beobachtete Werth ist für:

Chlorwasserstoff	89,6
Bromwasserstoff	89,7
Jodwasserstoff	89,7
Salpetersäure	88,9
Chlorsäure	88,7
Ueberchlorsäure	89,9
Mittel	89,4

Die Abweichungen der einzelnen Werthe vom Mittel betragen in einem Falle $^3/_4$ Proc., sonst viel weniger.

Die Abnahme, welche sich darüber hinaus zeigt, glaube ich nicht in der Natur der Sache, sondern in Versuchsfehlern begründet.[1]) Das destillirte Wasser ist ja, wie Kohlrausch gezeigt hat, auch bei sorgsamster Darstellung von fremden Stoffen nicht frei. Ich habe das, welches ich zu meinen Versuchen benutzte, unter meiner Aufsicht mit möglichster Vorsicht destilliren lassen; es war bedeutend reiner, als das bei meinen früheren Versuchen benutzte, zeigte aber trotzdem noch ein merkliches Leitvermögen. Dasselbe betrug etwa 0,000 000 000 2 oder $10^{10} \times 2$, während Kohlrausch's reinstes Wasser[2]) $10^{10} \times 0,7$, und das von ihm für seine neuesten Versuche mit stärkster Verdünnung verwendete $10^{10} \times 1,5$ besass.

---

[1]) Vergl. Arrhenius, Bijh. till K. Svensk. Ak. Handl. 8, No. 13 (1884).

[2]) Pogg. Erg. 8, 1 (1878).

Nun bestanden die Verunreinigungen meines Wassers wesentlich aus basischen Körpern, theils mechanisch mitgerissenen Carbonaten von Kalk und Magnesia, theils mitdestillirtem Ammoniumcarbonat, denn ich hatte, um den sehr störenden Kohlensäuregehalt zu binden, etwas Aetzkalk in den Dampfkessel gegeben. Bei den maximalen Verdünnungen bildeten sich demgemäss aus einem merklichen Theil der Säuren die entsprechenden Salze. Bedenkt man, dass bei einer Verdünnung von 1024 Lit. die 20 Ccm. Lösung im Versuchsgefäss nicht mehr als 0,7 Mgrm. Salzsäure enthalten und dass, wenn 2 Proc. davon, also 0,014 Mgrm., neutralisirt werden, dies schon eine Verminderung der Leitfähigkeit um mehr als 1 Proc. ausmacht[1]), was sicher von den Versuchsfehlern zu unterscheiden ist, so sieht man, dass ein Gehalt des destillirten Wassers an fremden Stoffen, welcher weniger als ein Milliontel beträgt, die Erscheinung der Abnahme der molecularen Leitfähigkeit erklärt. Der Einfluss muss proportional der Verdünnung wachsen; in der That erfolgt, wie man aus den Tabellen ersieht, die Abnahme des molecularen Leitvermögens über 1024 Lit. hinaus in beschleunigter Weise.

Neuerdings[2]) hat F. Kohlrausch gegen diese Erklärung den Einwand geltend gemacht, dass auch Alkalien die Abnahme bei äusserster Verdünnung zeigen. Der fragliche Stoff müsste also die Eigenschaft haben, sowohl Säuren wie Alkalien zu neutralisiren. Diese Eigenschaft besitzt nun das Ammoniumcarbonat, welches ich für die wesentlichste Verunreinigung des destillirten Wassers halte, wirklich. Mit Salzsäure bildet es Chlorammonium und Kohlensäure, welche beide schlechter leiten, als erstere, und mit Alkalien zersetzt es sich zu Carbonaten und freiem Ammoniak, denen gleichfalls geringe Leitfähigkeit zukommt. Ich habe, um diese Ansicht zu prüfen, zu einem halben Liter Wasser einige Tropfen Ammoniumcarbonatlösung gesetzt und mit diesem absichtlich verunreinigten Wasser die successiven

[1]) Die Salzsäure leitet rund dreimal besser, als ihre Salze.

[2]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1885, No. 2, S. 79.

Verdünnungen sowohl bei Salpetersäure wie bei Kali vorgenommen; bei beiden traten die charakteristischen Maxima und die darauf erfolgende beschleunigte Abnahme der molecularen Leitfähigkeiten schon bei mässiger Verdünnung auf das deutlichste hervor. Folgendes sind die erhaltenen Zahlen:

Salzsäure			Kali		
0	1	94,7	0	1	57,30
1	2	97,6	1	2	60,86
2	4	100,6	2	4	62,69
3	8	101,5	3	8	63,12
4	16	99,4	4	16	62,29
5	32	92,3	5	32	58,70
6	64	75,6	6	64	50,61
7	128	41,2	7	128	39,29

Die Abnahme ist beim Kali nicht so stark, wie bei der Salzsäure, weil durch die vollständige Neutralisation des ersteren das Leitvermögen nur auf etwa die Hälfte, bei der Salzsäure dagegen auf ein Drittel reducirt wird.

Ich glaube daher berechtigt zu sein, die fragliche Abnahme als eine zufällige Erscheinung fernerhin ausser Acht zu lassen. Für den Einfluss der Verdünnung auf die moleculare Leitfähigkeit gilt — zunächst für die genannten Säuren, aus gleich zu erörternden Gründen aber auf alle anderen übertragbar — der Satz:

Bei zunehmendem Wassergehalte nimmt das moleculare Leitvermögen der Säuren andauernd zu, um sich asymptotisch einem constanten Grenzwerthe anzunähern, welcher von der Natur der Säure nicht abhängt.

Ob der zweite Theil des Satzes in aller Strenge gilt, und die Unterschiede, welche an den wirklich beobachteten Maximalwerthen sich zeigen, in Versuchsfehlern ihren Grund haben, lässt sich noch nicht sicher entscheiden. Die beobachteten Maxima sind eben noch nicht Grenzwerthe, da an ihnen sich schon die erwähnten Einflüsse geltend machen, durch welche das Leitvermögen herabgedrückt wird. Sind nun die Säuren so beschaffen, dass die Annäherung an die Grenzwerthe erst bei höheren Verdünnungen erfolgt, so wird

unter dem Conflict der Zunahme durch die Verdünnung und der Abnahme durch die theilweise Neutralisation das wirklich beobachtete Maximum entfernter vom Grenzwerth ausfallen, als bei stärkeren Säuren, und gleichzeitig wird der Verdünnungsgrad, bei welchem das Maximum eintritt, erst später erreicht.

In der That hat die bestleitende Säure, die Ueberchlorsäure, ihr Maximum schon bei 216 Lit., während die Chlorsäure, welche durchweg die kleinsten Werthe aufweist, dasselbe erst zwischen 512 und 1024 erreicht, und dabei noch um etwas mehr als 1 Proc. gegen jene zurückbleibt. Die übrigen Säuren haben zwischenliegende Werthe.

Was indessen noch gewichtiger zu Gunsten einer vollkommenen Gleichheit des Grenzwerthes bei allen Säuren spricht, ist die Regelmässigkeit, welche sich bei den molecularen Leitvermögen zeigt, welche verschiedenen Verdünnungsgraden angehören. Trotz der geringen Unterschiede der entsprechenden Werthe erweist sich eine Säure, welche bei irgend einer Verdünnung besser leitet, als eine andere, auch bei jeder anderen Verdünnung besser leitend und umgekehrt, wobei die Unterschiede mit steigender Verdünnung immer kleiner werden. Hierdurch wird die Vermuthung nahe gelegt, dass, wenn bei steigender Verdünnung der Einfluss der fremden Stoffe vermieden werden könnte, alle Reihen sich immer mehr nähern und schliesslich in einen gemeinsamen Grenzwerth zusammenfallen würden.

Der Betrag dieses Grenzwerthes würde in den benutzten Einheiten mit einiger Wahrscheinlichkeit auf 90,0 zu beziffern sein.

5. Das Verdünnungsgesetz. Die Frage, ob für alle Säuren dasselbe gilt, was sich soeben für die sechs stärksten und bestleitenden unter ihnen sich ergeben hat, lässt sich nicht direct durch den Versuch beantworten, da schon bei einer Verdünnung von 512 bis 1024 Liter die Störungen durch die Unreinheit des Wassers ihren Einfluss auszuüben beginnen und die Resultate weiterer Verdünnungen

unzuverlässig machen. Die Beantwortung wird daher abhängig sein von der Möglichkeit, aus dem Verhalten der Säuren bei geringeren Verdünnungen einen Schluss auf dasselbe bei grösseren und grössten Verdünnungen zu ziehen.

Ich stelle nun zunächst aus den von mir untersuchten einbasischen Säuren eine Auswahl zusammen, deren Leitvermögen von dem geringsten zum höchsten Werthe ansteigt. Die Tabellen entsprechen ganz den oben angegebenen; auch ist die Einheit die gleiche.

Tab. VII Buttersäure, $HOCO.C_3H_7$.

p	v	m_1	m_2	m
1	2	0,3915	0,3955	0,3935
2	4	0,603	0,605	0,604
3	8	0,876	0,876	0,876
4	16	1,279	1,276	1,278
5	32	1,811	1,809	1,810
6	64	2,555	2,565	2,560
7	128	3,595	3,593	3,594
8	256	5,040	5,032	5,036
9	512	7,030	7,000	7,015
10	1024	9,740	9,740	9,740
11	2048	13,39	13,34	13,37
12	4096	18,05	18,00	18,03
13	8192	23,73	23,95	23,84
14	16384	31,51	31,38	31,45

Während die starken Säuren sich bei steigender Verdünnung nur um einen Bruchtheil ihres Anfangswerthes ändern, steigt hier die moleculare Leitfähigkeit fast auf das hundertfache derselben. Kohlrausch hatte zuerst bei der Essigsäure den enormen Einfluss der Verdünnung beobachtet.

Tab. VIII. Essigsäure, $HOCO.CH_3$.

p	v	m_1	m_2	m
1	2	0,5196	0,5196	0,5196
2	4	0,7546	0,7556	0,7550
3	8	1,069	1,088	1,078
4	16	1,512	1,516	1,514
5	32	2,120	2,126	2,123
6	64	2,936	2,950	2,943
7	128	4,076	4,092	4,084

p	v	m_1	m_2	m
8	256	5,622	5,662	5,642
9	512	7,736	7,770	7,753
10	1024	10,46	10,48	10,47
11	2048	14,40	14,48	14,44
12	4096	19,33	19,37	19,35
13	8192	29,00	29,04	29,02
14	16384	35,65	36,35	36,00

Tab. IX. Ameisensäure, HOCO.H.

1	2	1,759	1,757	1,758
2	4	2,468	2,462	2,465
3	8	3,430	3,432	3,431
4	16	4,800	4,792	4,796
5	32	6,646	6,622	6,634
6	64	9,180	9,180	9,180
7	128	12,59	12,58	12,59
8	256	16,95	17,00	16,98
9	512	22,32	22,54	22,43
10	1024	29,00	29,04	29,02
11	2048	35,65	36,00	35,83

Die Messungen der Ameisensäure werden schon bei 1024 Lit. unsicher und geben bei den höheren Verdünnungen stets zu kleine Resultate. Auch zeigt sich das Leitvermögen einer so stark verdünnten Ameisensäure nicht constant, sondern es nimmt während des Versuches ab. Umrühren und Vermischen der Lösungen erhöht wieder das geschwächte Leitvermögen, doch nie bis zum früheren Werthe. Dagegen lässt sich die verdünnte Säure in ihrem Vorrathgefässe beliebig lange unverändert aufbewahren.

Die Schwächung findet also in der Umgebung der platinirten Elektroden statt; als Ursache derselben ist unzweifelhaft die Oxydation der Ameisensäure durch den Sauerstoff des Lösungswassers unter Vermittelung des Platinmohrs der Elektroden anzusehen. Die electrischen Ströme betheiligen sich nicht, oder nicht wesentlich an der Erscheinung, denn die Schwächung zeigt sich ebenso, ob der Strom durch die Flüssigkeit geht oder nicht. Dagegen wird der Vorgang wesentlich abgeschwächt, wenn man den Platinmohr durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff inactiv macht.

Tab. X. Monochloressigsäure, $HOCO.CH_2Cl$.

p	v	m_1	m_2	m
1	2	4,990	4,998	4,994
2	4	6,978	6,990	6,984
3	8	9,520	9,542	9,531
4	16	12,82	12,89	12,86
5	32	17,36	17,22	17,29
6	64	22,85	22,85	22,85
7	128	29,61	29,61	29,61
8	256	37,84	37,77	37,81
9	512	46,75	46,75	46,75
10	1024	55,60	55,68	55,64
11	2048	63,40	63,56	63,48
12	4096	68,10	69,28	68,69
13	8192	70,70	72,30	71,50

Tab. XI. Dichloressigsäure, $HOCO.CHCl_2$.

1	2	25,69	25,75	25,72
2	4	34,21	34,42	34,32
3	8	42,96	43,03	43,00
4	16	52,26	52,08	52,17
5	32	60,20	60,30	60,25
6	64	67,24	67,56	67,40
7	128	72,38	72,52	72,45
8	256	76,18	76,30	76,24
9	512	79,82	79,70	79,76
10	1024	80,56	80,48	80,52
11	2048	80,80	80,94	80,87
12	4096	80,20	79,28	79,74
13	8192	78,98	78,98	78,98

Tab. XII. Unterphosphorige Säure, $HO.POH_2$.

1	2	30,87	30,91	30,89
2	4	37,92	37,90	37,91
3	8	45,89	45,72	45,81
4	16	54,18	54,08	54,13
5	32	62,06	62,14	62,10
6	64	69,16	69,00	69,06
7	128	74,12	73,98	74,05
8	256	77,84	77,84	77,84
9	512	80,00	79,84	79,92
10	1024	81,08	80,92	81,00
11	2048	81,60	81,18	81,39
12	4096	80,54	80,42	80,48

Tab. XIII. Jodsäure, $HO.JO_2$.

p	v	m_1	m_2	m
1	2	42,57	42,57	42,57
2	4	50,56	50,56	50,56
3	8	59,00	59,00	59,00
4	16	66,2	66,3	66,3
5	32	72,2	72,4	72,3
6	64	76,7	77,0	76,9
7	128	80,1	80,3	80,2
8	256	81,7	81,9	81,8
9	512	82,8	83,1	83,0
10	1024	82,8	83,3	83,1
11	2048	—	82,9	82,9
12	4096	—	81,8	81,8

Ein Blick über die Tabellen VII bis XIII lässt znnächst erkennen, dass unter allen Umständen das moleculare Leitvermögen mit steigender Verdünnung gleichfalls ansteigt, aber in sehr verschiedenem Maasse. Relativ beträgt die Zunahme bei jeder Verdünnung auf das Doppelte um so mehr, je schlechter die Säure leitet, also bei schwächeren Säuren mehr als bei stärkeren, und bei geringer Verdünnung mehr als bei grösserer. Der numerische Zuwachs dagegen zeigt einen eigenthümlichen Gang: er wächst bei schwachen Säuren mit steigender Verdünnung (VII bis IX); bei Monochloressigsäure hat er bei 512 Lit., wo das Leitvermögen etwa 46 beträgt, ein Maximum von 8,9 Einheiten; ein gleiches erscheint bei Dichloressigsäure zwischen 16 und 32 Lit. ($m = 43$ und 52), bei unterphosphoriger Säure zwischen 8 und 16 Lit. ($m = 45$ und 54), bei Jodsäure um 4 Lit. ($m = 50$). Darüber hinaus nimmt der Zuwachs wieder ab, um bei den starken Säuren sehr gering zu werden. Es soll hervorgehoben werden, dass das Maximum des Zuwachses stets an der Stelle erscheint, wo das Leitvermögen etwa 45, also die Hälfte des Grenzwerthes 90 beträgt.

Aber noch weit enger sind die Beziehungen zwischen den Reihen der verschiedenen Säuren. Dem Werth 1,76, welchen Ameisensäure bei 2 Lit. zeigt, kommt der der Buttersäure bei 32 Lit., 1,81, nahe.

Die weiteren Werthe sind:

Ameisensäure.		Buttersäure.	
2 L.	1,76	32 L.	1,81
4 „	2,47	64 „	2,56
8 „	3,43	128 „	3,59
16 „	4,80	256 „	5,04
32 „	6,63	512 „	7,02
64 „	9,18	1024 „	9,74
128 „	12,6	2048 „	13,4
256 „	17,0	4096 „	18,0
512 „	22,4	8162 „	23,8
1024 „	29,0	16384 „	31,5

Beide Reihen verlaufen vollkommen parallel, indem die Werthe für Buttersäure stets um etwa 5 Proc. grösser sind. Ameisensäure und Buttersäure haben also stets nahezu gleiches moleculares Leitvermögen, wenn letztere 16 mal verdünnter ist als erstere.

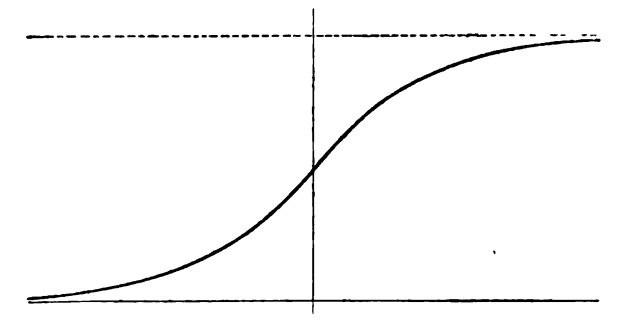
Versucht man, diese Beziehungen auf die anderen Tabellen gleichfalls anzuwenden, so gelingt das ohne Schwierigkeit; wir kommen somit zu dem Schlusse, dass die Verdünnungen, bei welchen die molecularen Leitfähigkeiten der einbasischen Säuren gleiche Werthe haben, stets in constanten Verhältnissen stehen. Um diese fundamentale Thatsache möglichst anschaulich zu machen, stelle ich nachstehend die Reihen der verschiedenen Säuren so zusammen, dass gleiche Werthe der Leitfähigkeit in dieselbe Horizontale kommen.

Buttersäure.	Essigsäure.	Ameisensäure.	Monochloressigsäure.	Dichloressigsäure.	Unterphosphorige Säure.	Jodsäure.	Chlorsäure.
1 0,397	1 0,520						
2 0,604	2 0,755						
3 0,876	3 1,08						
4 1,28	4 1,51						
5 1,81	5 2,12	1 1,76					
6 2,56	6 2,94	2 2,47					
7 3,59	7 4,08	3 3,48					
8 5,03	8 5,64	4 4,80	1 4,99				
9 7,02	9 7,75	5 6,63	2 6,98				
10 9,74	10 10,47	6 9,18	3 9,53				
		7 12,6	4 12,9				
		8 17,0	5 17,3				
		9 22,4	6 22,9	1 25,7			
		10 29,0	7 29,6	2 34,3	1 30,9		
			8 37,8	3 43,0	2 37,9		
			9 46,8	4 52,2	3 45,8	1 42,6	
			10 55,6	5 60,3	4 54,1	2 50,6	
				6 67,4	5 62,1	3 59,0	
				7 72,5	6 69,1	4 66,3	
				8 76,2	7 74,1	5 72,3	
					8 77,8	6 76,9	1 77,9
						7 80,2	2 80,2
						8 81,8	3 82,8
						9 83,0	4 84,0
							5 85,3
							6 86,4
							7 87,9
							8 88,7

Wie man sieht, schliessen sich die einzelnen Reihen vollkommen an einander und zeigen in den correspondirenden Theilen einen ganz übereinstimmenden Gang. Ich habe hier zur Bezeichnung der Verdünnung die Exponenten *p* benutzt (vgl. S. 437); betrachtet man diese und die moleculare Leitfähigkeit als Coordinaten einer Curve, so erscheinen die den einzelnen Säuren zugehörigen Züge als Theile einer und derselben Curve, welche allen Säuren gemeinsam ist. Nur muss, um den Anschluss der einzelnen Säuren zu bewirken, der Anfangspunkt auf der Axe der

Verdünnungsexponenten p für jede Säure besonders gewählt werden, oder, was dasselbe ist, es muss den p-Werthen für jede Säure eine eigene Constante zugefügt werden. Dies Ergebniss ist identisch mit dem oben gefundenen, denn wenn gleiche Werthe der Leitfähigkeit verschiedener Säuren sich bei gleichen Verhältnissen der Verdünnungen ergeben. so müssen die Verdünnungsexponenten, welche man als Logarithmen der Verdünnungen (mit der Basis zwei) auffassen kann, constante Unterschiede zeigen.

Was die Form der Curve anlangt, so ist sie beistehend angedeutet. Sie verläuft asymptotisch zwischen der Axe der p und einer parallelen, um 90 Einheiten entfernten Geraden



und scheint sowohl nach rechts und links, wie nach oben und unten symmetrisch zu sein. Das Maximum des Wachsthums liegt, wie schon oben angegeben wurde, bei 45, wo die Curve einen Wendepunkt hat.

Da es sich hier ohne Zweifel um ein Naturgesetz von allgemeiner Beschaffenheit handelt, von dem nach meinen bisherigen Erfahrungen an 90 bis 100 einbasischen Säuren keine Ausnahme vorhanden ist, so liegt der Gedanke nahe, dass die fragliche Curve durch einen verhältnissmässig einfachen analytischen Ausdruck sich darstellen lassen müsse. Meine Bemühungen, denselben zu finden, haben indessen bisher zu keinem Ergebniss geführt, welches mich befriedigt. Auf den ersten Blick erinnert die Gestalt an eine Tangentenfunction.[1]) Ich habe deshalb (wie das in den vorstehenden

[1]) Ich verdanke diesen Hinweis meinem geschätzten Collegen Th. Grönberg.

Tabellen schon geschehen ist) die unmittelbar erhaltenen Leitfähigkeitswerthe so reducirt, dass das Maximum auf den Werth 90 fällt; indem ich dieselben als Winkel betrachtete, suchte ich die zugehörigen Tangenten auf. Diese zeigten sich zwar keine arithmetische, wohl aber eine geometrische Reihe bildend; die Logarithmen der Tangenten ergaben einigermassen constante Differenzen, wuchsen also proportional den Verdünnungsexponenten. Nachstehend sind einige Beispiele verzeichnet.

Buttersäure.

p	m	log tang m	Diff.
1	0,3935	7,8368—10	
2	0,604	8,0229	0,1861
3	0,876	8,1844	0,1615
4	1,278	8,3485	0,1641
5	1,810	8,4997	0,1512
6	2,560	8,6504	0,1507
7	3,594	8,7980	0,1476
8	5,036	8,9451	0,1471
9	7,015	9,0900	0,1449
10	9,740	9,2347	0,1447

Essigsäure.

p	m	log tang m	Diff.
1	0,5196	7,9576	
2	0,7550	8,1199	0,1620
3	1,078	8,2745	0,1546
4	1,514	8,4220	0,1475
5	2,123	8,5690	0,1470
6	2,943	8,7110	0,1420
7	4,084	8,8537	0,1427
8	5,642	8,9947	0,1410
9	7,753	9,1340	0,1393
10	10,47	9,2667	0,1327

Ameisensäure.

p	m	log tang m	Diff.
1	1,758	8,4870	
2	2,465	8,6340	0,1470
3	3,431	8,7778	0,1438
4	4,796	8,9240	0,1462
5	6,634	9,0656	0,1416
6	9,180	9,2085	0,1429
7	12,59	9,3490	0,1405
8	16,98	9,4848	0,1358
9	22,43	9,6157	0,1309
10	29,02	9,7441	0,1284

Monochloressigsäure.

p	m	log tang m	Diff.
1	4,994	8,9414	0,1467
2	6,984	9,0881	0,1369
3	9,531	9,2250	0,1335
4	12,86	9,3585	0,1346
5	17,29	9,4931	0,1316
6	22,85	9,6247	0,1301
7	29,61	9,7546	0,1352
8	37,81	9,8898	0,1368
9	46,75	0,0266	0,1385
10	55,64	0,1651	

Dichloressigsäure.

1	25,72	9,6828	0,1514
2	34,32	9,8342	0,1355
3	43,00	9,9697	0,1402
4	52,17	0,1099	0,1331
5	60,25	0,2430	0,1376
6	67,40	0,3806	0,1194
7	72,45	0,5000	0,1110
8	76,24	0,6110	

Unterphosphorige Säure.

1	30,89	9,7767	0,1147
2	37,91	9,8914	0,1209
3	45,81	0,0123	0,1285
4	54,13	0,1408	0,1354
5	62,10	0,2762	0,1410
6	69,06	0,4172	0,1267
7	74,05	0,5439	0,1227
8	77,84	0,6666	

Jodsäure.

1	42.57	9,9631	0,1217
2	50,56	0,0848	0,1364
3	59,00	0,2212	0,1364
4	66,3	0,3576	0,1384
5	72,3	0,4960	0,1362
6	76,9	0,6332	0,1294
7	80,2	0,7626	0,0787
8	81,8	0,8413	

Chlorsäure.

p	m	log tang m	Diff.
1	77,9	0,6688	
2	80,2	0,7626	0,0938
3	82,3	0,8690	0,1064
4	84,0	0,9784	0,1094
5	85,3	1,0851	0,1067
6	86,4	1,2013	0,1162
7	87,9	1,4357	0,1344
8	88,7	1,6441	0,2094

Die Constanz der Differenzen ist keine vollständige, insbesondere zeigen sie sich bei den schwächsten Säuren entschieden grösser, als bei den stärkeren. In den beiden letzten Tabellen sind sie schon sehr unsicher zu berechnen, da die Logarithmen bei geringen Aenderungen der Leitungswerthe sehr stark wachsen. In den mittleren Theilen schliesst sich die berechnete Curve der beobachteten ziemlich gut an.

Die Mittelwerthe der Differenzen sind folgende:

Buttersäure	0,155
Essigsäure	0,145
Ameisensäure	0,140
Monochloressigsäure	0,136
Dichloressigsäure	0,133
Unterphosphorige Säure	0,127
Jodsäure	0,126
Chlorsäure	0,140
	0,136

Das allgemeine Mittel beträgt 0,136, doch weichen die einzelnen Mittel weit mehr ab, als die Versuchsfehler gestatten.

Lassen wir diese Abweichungen einstweilen ausser Betracht, so können wir folgendermassen weiter schliessen. Nennen wir p_0 den Verdünnungsexponenten, bei welchem das Leitvermögen die Hälfte des Maximums, also 45 in den benutzten Einheiten beträgt, so hat tang 45^0 den Werth Eins und log tang 45^0 ist $= 0$. Alsdann gilt für jeden anderen Verdünnungsexponenten p

$$\log \operatorname{tang} m = 0{,}1360\ (p - p_0),$$

wobei m das molekulare Leitvermögen, bezogen auf den Werth 90 für das Maximum, ist. Ersetzt man die Verdünnungsexponenten p durch die Wassermengen v, so haben

wir zunächst $v = 2^p$, also $\log v = p \log 2 = 0{,}30103\,p$ oder $p = 3{,}032 \log v$ und in die obige Gleichung eingeführt:

$$\log \operatorname{tang} m = 0{,}1360 \times 3{,}032 (\log v - \log v_0) = 0{,}4124 \log \frac{v}{v_0},$$

woraus

$$\operatorname{tang} m = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{0{,}4124}.$$

Diese Schlussgleichung sieht einfach genug aus; es befindet sich in derselben nur eine Constante v_0, welche von der Natur der Säure abhängt, die andere Constante 0,4124 hängt von den gewählten Einheiten ab. Indessen sind zwei gewichtige Bedenken gegen den Ausdruck vorzubringen. Einmal stellt er zwar im Allgemeinen den Lauf der Function gut dar, bei den einzelnen Säuren zeigen sich dagegen Abweichungen, welche über die Versuchsfehler hinausgehen. Und versucht man sich Rechenschaft darüber zu geben, ob die vorhandenen Abweichungen irgendwie erklärt werden können, so macht sich das zweite Bedenken geltend: es fehlt der Formel gänzlich an rationeller Begründung. Eine derartige Winkelfunction für eine Grösse, die mit Winkeln nichts Ersichtliches zu thun hat, ist, soviel mir bekannt, in der mathematischen Physik nirgend aufgetreten.

Ich habe versucht, unter bestimmten Annahmen über die Art, in welcher das Wasser auf die Säuremolekeln wirkt, andere, rationell begründete Ausdrücke zu entwickeln, habe jedoch keinen gefunden, welcher sich auch nur annähernd so den Beobachtungen anschlösse, wie der obige Ausdruck. So muss ich denn darauf verzichten, dem mathematischen Theil des Problems gerecht zu werden und muss seine Lösung der Zukunft überlassen.

6. Mehrbasische Säuren. Ich habe in meiner ersten Abhandlung bereits mitgetheilt, dass die mehrbasischen Säuren sich in Bezug auf die Verdünnung anders verhalten, als die einbasischen, und zwar habe ich dort die Vermuthung ausgesprochen, dass dieselben so elektrolysirt würden, dass nur eines der sauren Wasserstoffatome zur Kathode gehe; die Elektrolyse erfolge nach dem Schema H ¦ HR″ und H ¦ H_2R'''. Die Schwefelsäure bildete eine Ausnahme. Gegenwärtig habe ich erkannt, dass der Vorgang allerdings zunächst in dieser

Weise erfolgt, ist aber bei steigender Verdünnung das Maximum nahezu erreicht, so beginnt sich alsbald auch das zweite (und eventuell das dritte) Wasserstoffatom am Transport der Elektricität zu betheiligen und die Elektrolyse erfolgt nach dem Schema $H_2 | R''$ und $H_3 | R'''$.

Die Betheiligung des zweiten und dritten Wasserstoffatoms hängt von der Beschaffenheit der Säuren ab. Haben dieselben wenig acide Eigenschaften, wie bei der selenigen, der phosphorigen und der Phosphorsäure, was sich in der Unmöglichkeit verräth, diese Stoffe mit Lakmus zu titriren, so folgt das Leitvermögen, bezogen auf das Molekulargewicht, noch sehr annähernd demselben Gange, wie bei den einbasischen Säuren. Ich setze einige Tabellen her, indem ich hier und in der Folge das molekulare Leitvermögen auf dieselben Einheiten beziehe, wie früher. Zur bequemeren Beurtheilung, ob die Reihen mit den bei einbasischen Säuren erhaltenen übereinstimmen, füge ich log tang *m* nebst den Differenzen hinzu.

Tab. XIV. Selenige Säure, H_2SeO_3.

p	*v*	m_1	m_2	*m*	log tang *m*	Diff.
1	2	7,636	7,642	7,639	9,1275	
						0,1070
2	4	9,752	9,720	9,736	9,2345	
						0,1184
3	8	12,73	12,66	12,70	9,3529	
						0,1215
4	16	16,57	16,62	16,60	9,4744	
						0,1261
5	32	21,75	21,73	21,73	9,6005	
						0,1296
6	64	28,25	28,23	28,24	9,7301	
						0,1336
7	128	36,23	36,07	36,15	9,8637	
						0,1380
8	256	45,21	45,00	45,11	0,0017	
						0,1414
9	512	54,44	54,10	54,27	0,1431	
						0,1458
10	1024	63,00	62,58	62,79	0,2889	
11	2048	69,80	69,00	69,40		
12	4096	73,98	73,18	73,58		

Die selenige Säure verhält sich noch ganz wie eine einbasische Säure, speciell läuft sie der Monochloressigsäure ganz parallel. Versucht man, statt der molekularen Leitfähigkeiten äquivalente einzuführen, wozu man die obige Zahlenreihe nur mit zwei zu dividiren braucht, so lässt diese sich nicht mehr mit den früheren Reihen zur Deckung bringen. Um Raum zu sparen, unterdrücke ich diese leicht anzustellenden Rechnungen.

Tab. XV. Phosphorige Säure, H_2O_2POH.

p	v	m_1	m_2	m	log tang m	Diff.
1	2	28,63	28,62	28,63	9,7871	0,0966
2	4	34,30	34,28	34,29	9,9337	0,1076
3	8	41,17	41,11	41,14	9,9413	0,1209
4	16	49,17	49,00	49,09	0,0622	0,1246
5	32	56,96	56,96	56,96	0,1868	0,1351
6	64	64,65	64,39	64,52	0,3219	0,1220
7	128	70,28	70,14	70,21	0,4439	0,1143
8	256	74,69	74,39	74,54	0,5582	0,0986
9	512	77,84	77,30	77,57	0,6568	0,0598
10	1024	79,30	78,92	79,11	0,7158	—
11	2048	80,00	79,50	79,75	—	—
12	4096	79,60	78,54	79,07	—	

Die phosphorige Säure zeigt ganz auffällig kleine Differenzen, namentlich bei etwas höheren Verdünnungen. Ich glaube dieselben einer beginnenden Oxydation zu Phosphorsäure, deren molekulares Leitvermögen geringer ist, als das der phosphorigen Säure, zuschreiben zu müssen. Im Uebrigen zeigt sie noch den Gang der einbasischen Säuren.

Ganz anders verhalten sich diejenigen zweibasischen Säuren, deren neutrale Salze neutral und nicht alkalisch reagiren. Schon die schwächeren unter ihnen zeigen bei höherer Verdünnung ein Voreilen den einbasischen gegenüber und je stärker die Säure ist, um so früher und deutlicher tritt dasselbe ein.

Ich gebe als Beispiele Malonsäure und Oxalsäure.

Tab. XVI. Malonsäure, $(HOCO)_2.CH_2$.

p	v	m_1	m_2	m	log tang m	Diff.
1	2	4,48	4,48	4,48	8,8940	0,1497
2	4	6,32	6,35	6,34	9,0457	0,1476
3	8	8,90	8,83	8,87	9,1933	0,1397
4	16	12,16	12,14	12,15	9,3330	0,1406
5	32	16,60	16,54	16,57	9,4736	0,1387
6	64	22,39	22,15	22,27	9,6123	0,1393
7	128	29,45	29,43	29,44	9,7516	0,1371
8	256	37,95	37,53	37,74	9,8887	0,1433
9	512	47,40	46,82	47,11	0,0320	0,1454
10	1024	56,60	56,10	56,39	0,1774	0,1478
11	2048	65,18	64,20	64,69	0,3252	
12	4096	71,66	70,48	71,07		
13	8192	76,70	75,26	75,98		

Malonsäure leitet bei 2 Lit. um 10 Proc. schlechter als Monochloressigsäure. Mit steigender Verdünnung nimmt der Unterschied ab, bei 512 L. sind beide gleich, und darüber hinaus gewinnt Malonsäure den Vorsprung, indem nach Ueberschreitung des halben Maximalwerthes das zweite Wasserstoffatom sich zunehmend an der Electrolyse betheiligt.

Viel deutlicher ist dies bei der stärkeren Oxalsäure sichtbar, bei welcher noch innerhalb der Verdünnungen, welche der Beobachtung zugänglich sind, ein entschiedenes Ueberschreiten des Maximalwerthes der einbasischen Säuren sich zeigt.

Tab. XVII. Oxalsäure.

p	v	m_1	m_2	m	log tang m	Diff.
1	2	28,18	28,16	28,17	9,7288	0,1296
2	4	35,85	35,79	35,82	9,8584	0,1283
3	8	44,14	44,10	44,12	9,9867	0,1330
4	16	52,7	52,8	52,8	0,1197	0,1437
5	32	61,3	61,4	61,4	0,2634	0,1524
6	64	69,0	69,0	69,0	0,4158	0,1592
7	128	75,1	75,0	75,1	0,5750	0,1699
8	256	79,8	79,8	79,8	0,7449	0,2052
9	512	83,6	83,5	83,6	0,9501	0,3763
10	1024	87,2	87,3	87,3	1,3264	
11	2048	92,1	91,9	92,0		
12	4096	98,9	98,4	98,7		
13	8192	118,5	118,5	118,5		
24	16384					

Die gewohnte Abschwächung der Leitfähigkeit von 1024 L. ab, welche sich regelmässig bei den starken einbasischen Säuren zeigte, wird hier völlig durch die rapide Zunahme der Leitfähigkeit in Folge der Betheiligung des zweiten Wasserstoffatoms an der Elektrolyse verdeckt. Auch das starke Anwachsen der log tang ist sehr charakteristisch.

Angesichts dieser Thatsachen kann das Verhalten der Schwefelsäure dem Verständnis keine Schwierigkeit[1]) mehr bereiten. Dieselbe ist eine stärkere Säure, als die Oxalsäure, bei ihr wird daher die Mitwirkung des zweiten Wasserstoffatoms noch früher eintreten, das Maximum der ein-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **30**, 234 (1884).

basischen Säuren wird alsbald überschritten und ein Maximalwerth angestrebt, der wahrscheinlich doppelt so hoch liegt, als der der einbasischen Säuren. Ich habe folgende Zahlen erhalten.

Tab. XVIII. Schwefelsäure, $(HO)_2SO_2$.

p	v	m_1	m_2	m
1	2	92,7	92,7	92,7
2	4	96,4	96,4	96,4
3	8	100,7	100,5	100,6
4	16	107,5	107,2	107,4
5	32	116,3	116,2	116,3
6	64	127,0	127,4	127,2
7	128	139,5	138,9	139,2
8	256	150,6	150,6	150,6
9	512	161,0	160,8	160,9
10	1024	169,3	168,9	169,1
11	2048	174,5	174,3	174,4
12	4096	177,1	177,0	177,1
13	8192	177,1	176,6	176,9
14	16384	174,3	174,1	174,2

Weder diese Reihe, noch die auf das Aequivalent bezogene der halben Werthe lässt sich mit der Normalcurve vereinigen.

Deutlicher als in dieser Tabelle wird das gesonderte Functioniren der beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure in der Darstellung, welche F. Kohlrausch jüngst[1]) gegeben hat. Während in den von Kohlrausch gewählten Coordinaten die starken einbasischen Säuren fast geradlinig verlaufende Curven aufweisen, erscheint die Curve der Schwefelsäure aus zwei Geraden von verschiedener Neigung zusammengesetzt, welche durch eine kurze Krümmung verbunden sind. Diese fällt auf die Verdünnung 2—8 Lit.; meine Tabelle enthält daher wesentlich den zweiten Theil. Da Kohlrausch keine andere zweibasische Säure von annähernd gleicher Stärke untersucht hat, musste ihm das Verhalten der Schwefelsäure unerklärlich bleiben.

Wenn die zweibasische Säure noch stärker ist, so fällt der Punkt, bei welchem das zweite Wasserstoffatom sich an

[1]) Gött. Nachr. 1885, S. 80.

der Elektrolyse zu betheiligen beginnt, in hohe Concentrationen; verdünnte Lösungen einer solchen Säure verhalten sich alsdann wiederum wie die einer einbasischen, aber nicht mehr Molekel gegen Molekel, sondern Aequivalent gegen Aequivalent. Auch für diesen Grenzfall kann ich ein Beispiel anführen, es ist die Methylendisulfonsäure $CH_2(SO_2OH)_2$. Ich habe schon bei früherer Gelegenheit hervorgehoben[1]), dass diese Säure zu den stärksten gehören muss. Ihre Lösungen verhalten sich in der That ganz ähnlich denen der Salpetersäure.

Tab. XIX. Methylendisulfonsäure, $CH_2(SO_2OH)_2$.

p	v	m_1	m_2	m	Aeq.
1	2	133,7	135,1	134,4	67,2
2	4	146,0	146,7	146,4	73,2
3	8	153,0	153,6	153,3	76,7
4	16	158,9	158,5	158,7	79,4
5	32	163,5	164,0	163,3	81,9
6	64	167,7	167,3	167,5	83,8
7	128	171,4	171,0	171,2	85,6
8	256	175,0	173,3	174,2	87,1
9	512	177,8	175,9	176,9	88,5
10	1024	178,8	177,2	178,0	89,0
11	2048	179,3	178,5	178,9	89,5
12	4096	179,2	177,2	178,2	89,1
13	8192	177,1	175,7	176,4	88,2

Die Zahlen sind zunächst ein Beweis dafür, dass der Grenzwerth der molecularen Leitfähigkeit zweibasischer Säuren, nachdem diese die zweite Phase durchlaufen haben, in der That zweimal so hoch ist, als die der einbasischen. Die letzte Columne unter Aeq. zeigt, dass die auf das Aequivalent berechnete Leitfähigkeit (die Hälfte der molekularen) den starken einbasischen Säuren ganz ähnlich verläuft.

Was die drei- und mehrbasischen Säuren anlangt, so finden sich bei denselben ganz analoge Verhältnisse wieder. Die Phosphorsäure giebt mit zwei Aequivalenten Alkali annähernd neutral reagirende Salze; das dritte Wasserstoffatom ist das einer sehr schwachen Säure. Demgemäss ist das Wachsthum des Leitvermögens nur in geringem Grade beschleunigt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 235 (1884).

Tab. XX. Phosphorsäure, $(HO)_3 PO$.

p	v	m_1	m_2	m	log tang m	Diff.
1	2	14,21	14,23	14,22	9,4038	
2	4	16,99	17,01	17,00	9,4858	0,0815
3	8	21,22	21,30	21,26	9,5900	0,1047
4	16	27,05	27,12	27,09	9,7089	0,1189
5	32	34,41	34,41	34,41	9,8357	0,1268
6	64	42,85	43,24	43,05	9,9704	0,1347
7	128	53,1	53,0	53,1	0,1245	0,1541
8	256	61,8	61,8	61,8	0,2707	0,1462
9	512	69,9	69,6	69,9	0,4366	0,1659
10	1024	75,4	75,4	75,4	0,5842	0,1476
11	2048	79,0	78,9	79,0		
12	4096	79,8	79,8	79,8		
13	8192	78,9	78,7	78,8		

Die Phosphorsäure läuft der Dichloressigsäure sehr nahe parallel, und eilt ihr nur bei stärkeren Verdünnungen ein wenig voraus.

Aehnliche Verhältnisse zeigen sich bei der Citronensäure, die zwar keine alkalisch reagirenden Salze bildet, aber viel schwächer ist, als die Phosphorsäure. Ihr Verhalten entspricht dem der Malonsäure. Starke dreibasische Säuren habe ich noch nicht untersuchen können, doch lässt sich nach dem Vorangegangenen ihr Verhalten voraussehen.

Die eben gemachten Auseinandersetzungen in mathematische Form zu übersetzen, ist leider nicht eher möglich, als bis für das Verdünnungsgesetz der einbasischen Säuren der rationelle Ausdruck gefunden ist. Doch lässt sich schon absehen, dass alsdann die zweibasischen Säuren sich gewissermassen als die Summe zweier einbasischer von verschiedener Leitfähigkeit werden darstellen lassen. Es eröffnet sich hier eine Aussicht, auch die Function der vertretbaren Wasserstoffe der mehrbasischen Säuren einzeln zahlenmässig auszudrücken.

7. Schluss. Der Gang, welchen die moleculare Leitfähigkeit der Säuren bei zunehmender Verdünnung zeigt, ist so charakteristisch, dass man ihn zur Erkennung der einheitlichen Beschaffenheit namentlich bei einbasischen Säuren verwerthen kann. Ich bin im Lauf meiner demnächst mit-

zutheilenden Untersuchungen über den Einfluss der chemischen Constitution auf die elektrische Leitfähigkeit einige Male durch Abweichungen vom normalen Gange auf Unreinheiten meiner Versuchsobjecte aufmerksam gemacht worden. Als Beispiel gebe ich nachstehend Messungen an einem Gemenge von Essigsäure und Dichloressigsäure; letztere betrug 10 Proc. des Aequivalents.

0,9·Essigsäure mit 0,1 Dichloressigsäure.

p	v	m	log tang m	Diff.
1	2	3,90	8,8336	
				0,1204
2	4	5,14	8,8336	
				0,0784
3	8	6,15	8,9540	
				0,0567
4	16	7,00	9,0891	
				0,0442
5	32	7,74	9,1333	
				0,0339
6	64	8,36	9,1672	
				0,0330
7	128	9,01	9,2002	
				0,0399
8	256	9,86	9,2401	
				0,0518
9	512	11,08	9,2919	
				0,0683
10	1024	12,91	9,3602	
				0,0795
11	2048	15,39	9,4397	
				0,0997
12	4096	19,10	9,5394	
				0,1059
		23,84	9,6453	

Von den Gesetzen, welche reinen Säuren zukommen, lässt sich bei diesem Gemenge nichts bemerken. Wie die Leitfähigkeit desselben mit der der Bestandtheile zusammenhängt, kann hier nicht auseinandergesetzt werden; dies Problem erfordert eine gesonderte Untersuchung. —

Ehe ich diese Abhandlung schliesse, muss ich der Arbeit gedenken, welche E. Bouty[1]) jüngst über die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen veröffentlicht hat. Für neutrale Salze kommt er zu einem Ergebnisse, welches ähnlich dem von mir für einbasische Säuren aufgestellten lautet: dass nämlich bei sehr verdünnten Lösungen ihre moleculare Leitfähigkeit gleich ist. Dieser Satz Bouty's ist inzwischen von Kohlrausch[2]) angegriffen worden.

Was die Säuren anlangt, so kommt Bouty zu keinen

[1]) Ann. chim. phys. [6] 3, 433 (1884).

[2]) l. c.

klaren Ergebnissen. Er sucht die mannigfaltigen Verhältnisse, welche er beobachtet, durch die Annahme von bestimmten Hydraten zu erklären. Indem er die Voraussetzung macht, dass alle Elektrolyte gleiches äquivalentes Leitvermögen haben, muss er z. B. der Salzsäure die Formel H_3ClO zuschreiben, und sie bei der Elektrolyse nach dem Schema $H_3\,|ClO$ zerfallen lassen. Warum die Chromsäure, welche kein bekanntes Hydrat bildet, gut leitet, und die Borsäure, deren Hydrat H_3BO_3 erst bei höherer Temperatur zersetzt wird, isolirt, vermag er nicht zu erklären.

Ich will mich nicht im Einzelnen auf eine Widerlegung dieser Anschauungen einlassen, denn ich hoffe, dass die einfachen und klaren Beziehungen, welche ich über die Zunahme des molecularen Leitvermögens mit der Verdünnung dargelegt habe, mich dessen überheben. Dass das Wasser für die Elektrolysirbarkeit der Säuren überhaupt von entscheidender Bedeutung ist, bedarf heute keines Beweises mehr. Dass aber durch die Annahme irgend welcher Hydrate die ganz allgemeine und ausnahmelose Gesetzmässigkeit, unter welcher der Einfluss des Wassers auf die Säuren, völlig unabhängig von der Natur der letzteren, steht, eine genügende Erklärung findet, wird der französische Forscher nach dem Durchlesen meiner Arbeit wohl selbst nicht behaupten wollen.

Riga, Polytechnikum, 1. Mai 1885.

Ueber die Einwirkung von Natriummerkaptid auf Phenylester;

von

Richard Seifert.

Die Alkohole haben, wie längst bekannt, viel schwächer saure Eigenschaften als die Merkaptane. Die Merkaptide bilden sich leichter und sind gegen Wasser beständiger als die Alkoholate. — In gleicher Weise stehen sich Phenole und Thiophenole gegenüber.

Ueber die Beziehungen der Merkaptane zu den Phenolen habe ich hingegen in der Literatur keine Angaben gefunden. Beide Körperklassen bilden schon mit wässrigen Alkalien leicht salzartige Verbindungen. Um zu entscheiden, ob Phenol stärkere Säureeigenschaften als Merkaptan besitze, wurde eine concentrirte wässrige Lösung reinen Natriummerkaptids mit gepulvertem Phenol versetzt, welches sich leicht darin auflöst. Beim Verdünnen der so erhaltenen Lösung schied sich auf der Oberfläche sofort eine Schicht von Merkaptan ab. Dieses Resultat lässt aber noch nicht mit vollständiger Gewissheit auf den stärkeren Säurecharakter des Phenols schliessen, denn die Löslichkeit des Merkaptans in Wasser ist viel geringer als die des Phenols, und man könnte diese Reaction einfach für einen jener vielen Vorgänge ansehen, welche durch die „Schwerlöslichkeit" und andere „physikalische" Eigenschaften der Umsetzungsprodukte bedingt sind.

Dass jedoch in der That Phenol die stärkere Säure ist, also stärkere Affinität zu den Alkalien besitzt, habe ich durch eine Reaction bewiesen, welche den Hauptinhalt der vorliegenden Abhandlung ausmacht.

Ich habe gefunden, dass sich der Phenylester jeder beliebigen Säure mit Natriummerkaptid unter Abscheidung von Phenolnatrium in den Thioäthylester verwandelt:

$$(R^{I}\text{-}CO)\text{-}(OC_6H_5) + Na\text{-}(SC_2H_5) = (R^{I}\text{-}CO)\text{-}(SC_2H_5) + Na\text{-}(OC_6H_5).$$

Diese Reaction geht mit leicht schmelzbaren Estern schon beim einfachen Zusammenreiben mit dem Merkaptid ohne Zusatz eines Lösungsmittels vor sich. Hierbei steigert sich die Reactionswärme meist bis zum Schmelzen des Gemenges. Besser ist es, Aether als Verdünnungsmittel zu gebrauchen. Da sowohl Natriummerkaptid als auch Phenolnatrium in Aether kaum löslich sind, spielen Löslichkeitsverhältnisse bei dieser Umsetzung keine Rolle. Da die Reaction in ätherischer Verdünnung ohne grosse Wärmeentwicklung vor sich geht, so kann auch die Flüchtigkeit der Thioester, welche etwas grösser ist als die der Phenylester, nicht in Betracht kommen. Der Vorgang kann daher nur durch die Annahme erklärt

werden, dass dem Complex (C_6H_5-O) — eine grössere Affinität zum Natrium und eine geringere zum Säurerest (R^I-CO) — innewohnt als dem Complex (C_2H_5-S) —; oder genauer, dass die Affinität des Phenols zum Natrium vermehrt um die der Säuren zum Merkaptan grösser ist als die der Säuren zum Phenol plus der des Merkaptans zum Natrium. „Das heisst, Phenol ist saurer als Merkaptan, und letzteres basischer als Phenol."

I. Einwirkung von Natriummerkaptid auf Diphenylcarbonat.

Die eben besprochene Reaction wurde gelegentlich einer Reihe von Versuchen entdeckt, welche ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Schmitt zu dem Zwecke unternahm, die Synthesen der Salicylsäure näher zu erforschen.

Bekanntlich hat W. Hentschel[1]) durch Erhitzen gleicher Moleküle Diphenylcarbonat und Natriumäthylat Salicylsäure erhalten gemäss der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + NaOC_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}COONa\\OH\end{matrix} + C_6H_5OC_2H_5.$$

Als ich nun denselben Versuch mit Diphenylcarbonat und „Natriummerkaptid" wiederholen wollte, bemerkte ich, dass diese Körper nach kurzer Zeit schon in der Kälte, schneller bei gelinder Wärme auf einander einwirken.

Beim Zusammenreiben gleicher Moleküle von Diphenylcarbonat und Natriummerkaptid[2]) in einer ungefähr 50° warmen Reibschale wurde das Gemisch nach kurzer Zeit unter bedeutender Wärmeentwickelung flüssig und beim darauffolgenden Erkalten langsam wieder fest. Der resultirende dicke Brei löste sich in Wasser unter Abscheidung eines Oeles, welches getrocknet und rectificirt wurde.

Das Thermometer stieg beständig von 190° bis 310°. Von 300° bis 310° destillirte unverändertes Diphenylcarbonat. Der unter 300° siedende Theil gab bei einer wiederholten

---

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 44.

[2]) Zu diesen, wie allen übrigen Versuchen verwandte ich frisch bereitetes, im Wasserstoffstrom bei 80° getrocknetes Merkaptid.

Rectification abermals einen Rest von Diphenylcarbonat. Ich erhielt so im Ganzen ein Drittel der angewandten Menge des Diphenylcarbonats zurück.

In dem unter 300° siedenden Antheil liessen sich schwefelhaltige Produkte nachweisen.

Die von dem Oele getrennte, alkalisch reagirende wässrige Lösung gab beim Ansäuren weder Merkaptan, noch Kohlensäure. noch Salicylsäure, dagegen eine beträchtliche Menge von Phenol, welches mit Aether ausgeschüttelt und durch einmalige Destillation vollkommen rein vom Siedepunkte 180° bis 181° und krystallisirt erhalten wurde.

Die gefundenen Thatsachen, dass nämlich über ein Drittel des verwandten Diphenylcarbonats nicht in Reaction gegangen, das Natriummerkaptid hingegen vollständig aufgebraucht war, dass sich ferner in dem Produkte Phenolnatrium und schwefelhaltige, hochsiedende Körper vorfanden, mussten zu dem Schlusse führen, dass sich Diphenylcarbonat und Natriummerkaptid im Sinne folgender Gleichung umsetzen:

$$CO\begin{matrix}(OC_6H_5)\\(OC_6H_5)\end{matrix} + \begin{matrix}Na(SC_2H_5)\\Na(SC_2H_5)\end{matrix} = CO\begin{matrix}(SC_2H_5)\\(SC_2H_5)\end{matrix} + 2\,Na(OC_6H_5).$$

Verlief die Reaction entsprechend dieser Gleichung, so musste die Hälfte des Diphenylcarbonats unangegriffen bleiben, da zur vollständigen Ueberführung des Diphenylcarbonats in Dithioäthylcarbonat „zwei“ Moleküle Natriummerkaptid erforderlich sind.

In einer warmen Reibschale rieb ich nun „ein“ Molekül Diphenylcarbonat mit „zwei“ Molekülen Natriummerkaptid innig zusammen. Der entstandene Brei wurde in Wasser gelöst, das abgeschiedene Oel von der wässrigen Lösung getrennt, der Rest des Oels mit Aether ausgeschüttelt und nach Abdestilliren des letzteren zur Hauptmenge hinzugefügt.

Die wässrige Lösung schied auf Zusatz von Säure grosse Mengen von Phenol ab, welches mit Aether extrahirt und durch einmalige Destillation krystallisirt erhalten wurde. Die Quantität entsprach nahezu der obigen Gleichung.

Das von der wässrigen Lösung gesonderte Oel wusch ich mit Wasser und trocknete es über Chlorcalcium.

Bei der Destillation stieg nach einem sehr geringen Vorlauf das Thermometer schnell von 186°—191°, dann langsam von 191°—197°. Das Oel enthielt also kein Diphenylcarbonat. Das erhaltene Destillat erwies sich als fast reines Dithioäthylcarbonat, welches nach den Angaben von R. Schmitt[1]) in ganz reinem Zustande bei 196° siedet.

Alle übrigen charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers stimmten mit denen meines Produktes überein. Heisse alkoholische Kalilauge verseifte es schnell unter Bildung von Kaliumcarbonat und Kaliummerkaptid. Bei längerem Stehen mit alkoholischem Ammoniak zerlegte es sich in Harnstoff und Merkaptan. Der Harnstoff liess sich nach dem Eindampfen eines Theiles der Lösung an seinen charakteristischen Krystallen und seinem Nitrate erkennen. Ein anderer Theil der ammoniakalischen Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, destillirt und das Destillat in Quecksilberchloridlösung aufgefangen, in welcher sich der dicke, charakteristische Niederschlag von Chlorquecksilbermercaptid bildete.

Der Versuch hat also unzweifelhaft erwiesen, dass sich Diphenylcarbonat und Natriummerkaptid im Sinne der oben angeführten Gleichung umsetzen. Es entstand nun die Frage, ob diese Reaction nur dem Diphenylcarbonat eigenthümlich sei, oder ob sie den Phenylestern aller Säuren zukomme. Ich habe darauf bezügliche Versuche auf eine ganze Reihe von Phenylestern der verschiedensten Säuren ausgedehnt und gefunden, dass sich diese Umsetzung bei allen Phenylestern vollzieht.

Es kann aber vorkommen, dass leicht verseifbare Thioester, sobald sie nach Wasserzusatz der Einwirkung einer wässrigen alkalischen Lösung ausgesetzt sind, secundär zersetzt werden. Dieser Fall scheint bei dem Thioäthylformiat einzutreten.

Im Folgenden sei mir erlaubt, die einzelnen Ergebnisse mitzutheilen.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1, 166.

II. Phenylformiat und Natriummerkaptid.

Phenylformiat lässt sich nicht aus Formamid und Phenol darstellen, etwa wie nach Guareschi[1]) Phenylacetat aus Acetamid und Phenol. Selbst nach mehrtägigem Kochen hatte sich keine Spur eines in verdünnten Alkalien unlöslichen Produktes gebildet. Nencki erwähnt in seiner Abhandlung[2]) „über die Verbindungen der Fettsäuren mit Phenolen", dass man aus einer Säure durch Erwärmen mit Phenol und Phosphoroxychlorid ihren Phenylester erhalten könne. Kurz darauf bereitete Rasińsky[3]) auf diesem Wege einige Phenylester.

Auch ich habe mich zur Herstellung fast aller in dem noch folgenden Theile der Arbeit benutzten Phenylester dieser schönen Methode bedient und dabei gefunden, dass man nahezu quantitative Ausbeuten und sehr reine Producte erhält, wenn man mit einem nicht zu starken Ueberschuss von der theoretisch nöthigen Menge Phosphoroxychlorid arbeitet und die Reaction bei möglichst gemässigter Temperatur sehr langsam ausführt.

Ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisensäure und Phenol wurde auf 80° erwärmt und allmälig mit einem Drittel-Molekül Phosphoroxychlorid behandelt, das flüssige Produkt nach Beendigung der Salzsäureentwickelung in kalte, verdünnte Sodalösung gegossen, das ausgeschiedene, schwach röthlich gefärbte Oel mit verdünnter Natronlauge und darauf mit Wasser gewaschen.

Ich erhielt so Phenylformiat als ölige Flüssigkeit von schwachem Geruche, welcher an den des Diphenylcarbonats erinnerte. Es löst sich erst nach einiger Zeit in kalter verdünnter, schneller in concentrirter Natronlauge. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure siedete das Oel bei 179°—180°, aber unter starker Zersetzung, denn das Destillat war nur noch zum Theil in Alkalien unlöslich.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 171, 142.
[2]) Dies. Journ. [2] 25, 282.
[3]) Das. [2] 26, 62.

Das weder rein noch trocken erhaltene Phenylformiat behandelte ich in ätherischer Lösung mit Natriummerkaptid. Wasser löste aus dem Produkte Phenolnatrium und schied eine ätherische Schicht ab. Aus dieser erhielt ich nur sehr geringe Mengen einer zwischen 80° und 90° siedenden Flüssigkeit, welche das Merkaptan an widrigem Geruche übertraf. Es scheint hiernach, dass Thioäthylformiat schon in der Kälte von wässrigen Alkalien verseift wird.

III. Thioäthylacetat aus Phenylacetat.

Nach mehreren Versuchen hielt ich folgendes Verfahren ein. Reines Phenylacetat (ein Molekül) wurde in einer gelinde erwärmten Reibschale allmälig mit etwas mehr als einem Molekül Natriummerkaptid zusammengerieben, wobei sich die Masse stark erwärmte. Das Produkt löste ich in eiskaltem Wasser, trennte das abgeschiedene Oel und trocknete es über Chlorcalcium. Nach mehrmaligem Rectificiren siedete fast die ganze Menge zwischen 116°—118°. Die vom Oele gesonderte wässrige Lösung schied auf Säurezusatz Phenol ab. Spätere Versuche mit anderen Estern machen es wahrscheinlich, dass es auch hier besser ist, das Zusammenreiben unter Aetherzusatz vorzunehmen und das Gemisch vor der Behandlung mit Wasser kurze Zeit sich selbst zu überlassen.

Die erhaltene Flüssigkeit vom Siedepunkt 116°—118° zeigte alle Eigenschaften des Thioäthylacetats, welches bei 116° sieden soll.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat und Kupferoxyd gaben 0,2019 Grm. Substanz 0,33505 Grm. Kohlensäure und 0,14635 Grm. Wasser. Bei einer Schwefelbestimmuug nach Carius gaben 0,1071 Grm. Substanz 0,2391 Grm. Bariumsulfat.

Für CH_3-$COSC_2H_5$ berechnet.		Gefunden.
C	46,2	45,9
H	7,7	8,05
S	30,77	30,66

Die Reaction verläuft also gemäss der Gleichung:

$$CH_3.CO(OC_6H_5) + Na(SC_2H_5) = CH_3CO(SC_2H_5) + Na(OC_6H_5).$$

Es kann nicht zweifelhaft sein, dass sich die Phenylester anderer Fettsäuren analog verhalten.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf die Phenylester aromatischer Säuren und mehrbasischer Fettsäuren, wie Bernsteinsäure, Citronensäure, Benzoësäure und Salicylsäure.

IV. Dithioäthylsuccinat aus Diphenylsuccinat.

Diphenylsuccinat und Natriummerkaptid setzen sich sehr glatt um in Dithioäthylsuccinat und Phenolnatrium:

$$C_2H_4(COOC_6H_5)_2 + 2\,NaSC_2H_5 = C_2H_4(COSC_2H_5)_2 + 2\,NaOC_6H_5.$$

Ein Molekül Diphenylsuccinat (42 Grm.) wurde mit absolutem Aether und etwas mehr als zwei Molekülen Natriummerkaptid (30 Grm.) bei gewöhnlicher Temperatur zusammengerieben. Die ganze Masse löste sich zur dünnen Flüssigkeit, welche nach kurzer Zeit Phenolnatrium abschied. Wärmeentwickelung war nicht bemerkbar. Der resultirende dicke Brei gab auf Wasserzusatz eine ätherische Lösung von Dithioäthylsuccinat und eine wässrige von Phenolnatrium. Aus der letzteren konnten nach dem Ansäuern 25 Grm. Phenol extrahirt werden. Nach der obigen Gleichung sollen 29 Grm. erhalten werden. Die von der wässrigen Lösung getrennte Aetherschicht wurde mehreremale mit Wasser geschüttelt, bis dieses nicht mehr alkalisch reagirte, dann getrocknet, und der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende Oel siedete nach zweimaligem Trocknen und Rectificiren mit Ausnahme eines sehr geringen Vorlaufes vollständig von 269° bis 271° und bestand aus Dithioäthylsuccinat.

Das Dithioäthylsuccinat, welches bis jetzt noch nicht dargestellt wurde, bildet in reinem Zustande ein wasserhelles Oel von lauchartigem Geruche. Es färbt sich nach einiger Zeit gelblich und siedet unter ganz geringer Zersetzung von 270° bis 271°.

Bei einer Schwefelbestimmung nach Carius gaben 0,1329 Grm. Substanz 0,2971 Grm. Bariumsulfat.

Der Körper $C_2H_4(COSC_2H_5)_2$ enthält:		Gefunden.
S	31,0 %	30,7 % S

V. Trithioäthylcitrat aus Triphenylcitrat.

Da die Citronensäure nicht leicht vollständig wasserfrei zu erhalten ist, so benutzte ich zur Bereitung des Triphenylcitrats fein zerriebenes, bei 170° getrocknetes, neutrales Natriumcitrat, mischte dasselbe in einer Kochflasche mit drei Molekülen Phenol, erwärmte den mit Bunsenventil versehenen Kolben auf einem Wasserbade und gab nach und nach etwas über ein Molekül Phosphoroxychlorid hinzu. Bei Anwendung von 60 Grm. Natriumcitrat hörte die Salzsäureentwickelung nach 15—18 Stunden auf. Das Produkt war ein dicker, braungelber Syrup, welcher auf Zusatz von Wasser ein Oel abschied. Dieses Oel erstarrte beim Zerreiben mit erneutem Wasser zu einer hellgelben Krystallmasse. Diese wurde mit Sodalösung behandelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Das Triphenylcitrat $C_3H_5O(COOC_6H_5)_3$ bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 124,5°, ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in absolutem heissen Alkohol, etwas weniger in kaltem.

Bei der Elementaranalyse gaben 0,1209 Grm. Substanz 0,05395 Grm. Wasser und 0,3031 Grm. Kohlensäure.

Der Formel $(C_3H_5O(COOC_6H_5)_3$ entsprechen:		Gefunden.
C	68,57 %	68,374 %
H	4,76 „	4,96 „

Triphenylcitrat (ein Molekül) wurde mit absolutem Aether und Natriummerkaptid (etwas über drei Moleküle) innig zusammengerieben. Der dünne Brei ging beim Aufbewahren in einer gut verkorkten Kochflasche in eine klare Lösung über, aus welcher das darin enthaltene Phenolnatrium selbst nach zweitägigem Stehen nicht ausfiel. Wasser löste aber aus der Masse das Phenolnatrium unter Abscheidung einer ätherischen Schicht, welche bis zur neutralen Reaktion gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers versuchte ich, das zurückbleibende Oel im Vacuum zu fractioniren. Dabei zersetzte

es sich jedoch unter starker Verkohlung vollständig. Die Unmöglichkeit, diesen Thioester zu destilliren, erschwerte seine Reindarstellung ungemein. Jedoch war das nach dem Abdestilliren des Aethers im Vacuum aus einem Oelbade von 110° zurückbleibende Oel, nachdem ich es noch über Chlorcalcium getrocknet hatte, fast reines Thioäthylcitrat.

Trithioäthylcitrat ist ein schwach gelbrothes Oel, welches merkaptanartig riecht und mit Triäthylcitrat den intensiv bittern Geschmack gemein hat.

Bei einer Schwefelbestimmung nach Carius lieferten 0,13125 Grm. Subtanz 0,2705 Grm. Bariumsulfat.

Die Verbindung $C_3H_5O(COSC_2H_5)_3$ enthält:		Gefunden.
S	29,6 %	28,27 %

Trotz dieser nicht ganz stimmenden Analyse, zu welcher ja eine kaum einer Reinigungsoperation unterworfene Substanz benutzt worden war, kann kein Zweifel herrschen, dass auch in diesem Falle die Reaction nach der Gleichung verlief

$$C_3H_5O(COOC_6H_5)_3 + 3NaSC_2H_5 = C_3H_5O(COSC_2H_5)_3 + 3NaOC_6H_5.$$

VI. Thioäthylbenzoat aus Phenylbenzoat.

Ein Molekül des reinen Phenylbenzoats, nach dem Verfahren von Nencki und Rasińsky dargestellt, wurde mit etwas mehr als einem Molekül Natriummerkaptid und absolutem Aether zusammengerieben. Die Reaktion verlief langsamer, als in den vorhergehenden Fällen und ohne bemerkbare Wärmeentwicklung. Binnen wenigen Minuten war die ganze Masse in eine Lösung übergegangen, aus welcher sich bald festes Phenolnatrium abschied. Der Brei wurde noch einige Zeit sich selbst überlassen, dann mit Wasser behandelt, das abgeschiedene Oel getrennt, gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. In der wässrigen Lösung befand sich Phenolnatrium und das überschüssige Natriummerkaptid. Das trockne Oel destillirte nach einem geringen Vorlaufe von Aether bei 241°—243°. Es zeigte den charakteristischen

Geruch und alle sonstigen Eigenschaften des von Engelhardt, Latschinow und Malyschew[1]) schon beschriebenen, auf andere Weise erhaltenen „Thioäthylbenzoats".

Hieraus geht hervor, dass auch die Phenylester aromatischer Säuren die Gruppe $(C_6H_5-O)-$ gegen $(C_2H_5-S)-$ austauschen:

$$C_6H_5 . COOC_6H_5 + NaSC_2H_5$$
$$= C_6H_5 . COSC_2H_5 + NaOC_6H_5.$$

VII. Einwirkung von Natriummerkaptid auf Phenylsalicylat und Phenylmethylsalicylat. Thioäthylmethylsalicylat.

Zur Darstellung von Phenylsalicylat schmolz ich 69 Grm. Salicylsäure (1 Molekül) mit 48 Grm. Phenol (1 Molekül) bei ungefähr 135° zusammen und setzte in kleinen Portionen 28 Grm. Phosphoroxychlorid (etwas über $^1/_3$ Molekül) hinzu. Sobald die Salzsäureentwicklung im Gange war, liess ich das Gemisch auf 125° bis 120° erkalten und erhitzte es während der ganzen folgenden Reaktion nicht höher. Gegen Ende des Processes setzte sich am Boden des Gefässes eine zähe Schicht von Phosphorsäure fest, von welcher der Phenylester in viel kaltes Wasser abgegossen wurde. Er schied sich zunächst als schwach röthlich gefärbtes Oel ab, welches durch Behandeln mit erneutem Wasser zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Diese rieb ich mit verdünnter Sodalösung zusammen, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelte, also alle noch beigemengte Salicylsäure gelöst war. Hierauf wurden die Krystalle abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus starkem Weingeist umkrystallisirt. Ich erhielt statt 107 Grm. 99 Grm. fast weisses Phenylsalicylat. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich der Ester zuerst in Form kleiner Oeltröpfchen aus, welche bei der Berührung mit einem Krystall des Körpers und beim Abkühlen krystallinisch erstarren.

Eine Elementaranalyse gab aus 0,1554 Grm. Subst. 0,4128 Grm. Kohlensäure und 0,0681 Grm. Wasser.

[1]) Zeitschr. Chem. 1868, S. 353.

Der Körper $C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOC_6H_5\\OH\end{matrix}\right.$

	verlangt:	Gefunden.
C	72,90 %	72,42 %
H	4,67 „	4,87 „

Das **Phenylsalicylat** ist noch nicht dargestellt worden. Es bildet farblose, rhombische Tafeln (aus Methylalkohol) vom Schmelzpunkt 42° bis 42,5°, ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Methyl- und Aethylalkohol. Der Ester ist ferner leicht löslich in Aether. In festem Zustande ist er fast geruchlos, dagegen besitzt die verdünnte alkoholische Lösung einen an Wintergrünöl erinnernden Geruch. Das Phenylsalicylat zeigt sehr schön die Erscheinung der Ueberschmelzung. Lässt man geschmolzenen Ester langsam erkalten, so bleibt er flüssig und wird erst beim Reiben mit einem Glasstabe oder durch hineingeworfene Krystalle unter bedeutender Temperaturerhöhung wieder fest. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Kochende Natronlauge verseift den Ester sofort, während beim Zusammenreiben mit kalter, concentrirter Natronlauge ein dicker Brei von Natriumsalicylsäurephenylester, $C_6H_4{}^{COOC_6H_5}_{ONa}$ entsteht. Dieses Natriumsalz löst sich in Wasser und Alkohol. Die kalte wässrige Lösung scheidet auf Säurezusatz unverändertes Phenylsalicylat ab, zersetzt sich aber beim Kochen sehr leicht in Phenol und Natriumsalicylat:

$$C_6H_4{}^{COOC_6H_5}_{ONa} + H_2O = C_6H_4{}^{COONa}_{OH} + C_6H_5OH.$$

Um das Phenylsalicylat in Thioäthylsalicylat überzuführen, rieb ich es mit absolutem Aether und der äquivalenten Menge Natriummerkaptid zusammen. Die Mischung gestand zu einem dicken Brei, welcher nicht wie in den früheren Fällen in eine Lösung überging, sondern nichts weiter als Natriumphenylsalicylat, $C_6H_4{}^{ONa}_{COOC_6H_5}$ und Merkaptan enthielt.

Die dem Merkaptan überlegene Säurenatur des Phenols hatte sich auch hier geltend gemacht, aber nicht durch Bildung von Phenolnatrium und Thioäthylsalicylat, sondern in der Weise, dass das substituirte Phenol $(C_6H_5OCO.C_6H_4)OH$ seinen Hydroxylwasserstoff gegen das Metall des Merkaptids austauschte:

$$C_6H_4{}^{COOC_6H_5}_{OH} + NaSC_2H_5 = C_6H_4{}^{COOC_6H_5}_{ONa} + C_2H_5SH.$$

Da das entstandene Natriumsalz in Aether vollständig unlöslich ist, hatte der Zusatz eines zweiten Moleküls Natriummerkaptid keine Wirkung. Auch der Ersatz des Aethers durch Alkohol führte nicht zu dem gewünschten Thioäthylsalicylat. Es blieb daher nur übrig, die Reaktion an einem Phenylsalicylat zu studiren, dessen Hydroxylwasserstoff durch ein Alkyl ersetzt war.

Ich wählte Phenylmethylsalicylat und stellte dieses aus Methylsalicylsäure und Phenol ganz analog dem Phenylsalicylat dar. Die Reaktion begann hier bei 125° und wurde grösstentheils bei 110°—115° weitergeführt. Das Produkt, in der beim Phenylsalicylat beschriebenen Weise behandelt, erstarrte nicht so schnell wie dort zu einem Krystallbrei. Der getrocknete rohe Ester wurde aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt, und der in der Mutterlauge bleibende Rest mit Wasser gefällt.

Phenylmethylsalicylat, $C_6H_4{}^{COOC_6H_5}_{OCH_3}$, bildet weisse sechsseitige, wahrscheinlich monokline Prismen (aus absolutem Alkohol) vom Schmelzpunkte 59°, ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in warmem, schwerer in kaltem Methyl- und Aethylalkohol, sehr leicht löslich in Aether.

Bei der Elementaranalyse gaben 0,1722 Grm. Subst. 0,0851 Grm. Wasser und 0,46755 Grm. Kohlensäure.

Die Verbindung $C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOC_6H_5\\OCH_3\end{matrix}\right.$

	verlangt:	Gefunden.
C	73,7 %	74,0 %
H	5,3 „	5,5 „

Thioäthylmethylsalicylat.

Reines Phenylmethylsalicylat wurde mit absolutem Aether und etwas mehr als der äquivalenten Menge Natriummerkaptid zusammengerieben. Beim Aufbewahren des Breies in einem gut verschlossnen Kölbchen trat nach einiger Zeit vollständige Lösung und darauf eine geringe Abscheidung von Phenolnatrium ein. Die Lösung wurde in Wasser von 0° gegossen, da die Ester der Salicylsäure durch Alkalien bekanntlich schon bei geringem Erwärmen verseift werden, das ausgeschiedene Oel mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Durch Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether gewann ich noch etwas Oel und fügte es zur Hauptmenge.

Die wässrige Lösung enthielt Phenolnatrium und das überschüssig angewandte Natriummerkaptid. Das trockne Oel wurde bei 80 Mm. Druck rectificirt. Schon nach wenig überdestillirten Tropfen stieg das Thermometer auf 196°, dann langsam bis 199°.

Thioäthylmethylsalicylat ist ein wasserhelles Oel, welches analog dem Thioäthylbenzoat nach Merkaptan und zugleich aromatisch riecht. Es siedet bei 80 Mm. Druck von 197° bis 198° unter minimaler Zersetzung.

Bei einer Schwefelbestimmung mit Soda und Kaliumchlorat nach Kolbe gaben 0,1247 Grm. Substanz 0,1497 Grm. Bariumsulfat.

Die Verbindung $C_6H_4\begin{cases}COSC_2H_5\\OCH_3\end{cases}$

	verlangt:	Gefunden.
S	16,33 %	16,48 %

Die Reaction war also auch hier nach der Gleichung:

$$CH_3O.C_6H_4.COOC_6H_5 + NaSC_2H_5$$
$$= CH_3O.C_6H_4.COSC_2H_5 + NaOC_6H_5$$

verlaufen.

Wegen der leichten Zugänglichkeit der Phenylester bietet die in vorliegender Abhandlung beschriebene Reaction[1])

---

[1]) Dieselbe hat einige Aehnlichkeit mit der von Kekulé (Zeitschr. Chem. 1867, S. 196) und später von Weselsky (Ber. Berl. chem.

eine sehr bequeme Methode zur Herstellung von Thioestern besonders solcher Säuren, deren Chloride schwer darzustellen sind.

Davon abgesehen bildet das Hauptergebniss dieser Arbeit die Erkenntniss, dass Phenol saurer ist als Merkaptan.

„Alkohol, Merkaptan, Phenol, Thiophenol“ bilden somit eine Reihe, „in welcher von links nach rechts die basischen Eigenschaften ab-, die sauren zunehmen.“

Diese Reihe führt zu einigen Folgerungen.

Zum Beispiel werden bei gewöhnlicher Temperatur „Phenolate“ $[C_6H_5O]-\overset{I}{M}$ auf die „Ester der Alkohole“ $[R-CO]-[OC_2H_5]$ (oder allgemeiner $[R-CO]-[-O\,Alk.]$) nicht einwirken, denn das saure Phenol ist schon mit der Base, der basischere Alkohol schon mit der Säure verbunden. Die in diesem Falle einzig mögliche Umsetzung, nämlich diejenige, dass die Säure des Esters das Alkali an sich reisst, und gleichzeitig Phenyläther gebildet werden, findet nur mit den Estern der Mineralsäuren und auch da nur bei höherer Temperatur statt: Darstellung von Phenyläthern aus Phenolnatrium und Alkylhalogenen oder Alkylkaliumsulfat.

Dagegen werden schon bei gewöhnlicher Temperatur „Phenolate“ „die Ester des Thiophenols“ in „Thiophenolat“ und „Ester des Phenols“ umsetzen. Ferner werden Merkaptide ausser den Estern des Phenols auch die des Thiophenols zerlegen, und Alkoholate die Ester des Merkaptans, Phenols und Thiophenols.

Dass diese letztere Folgerung kein Fehlschluss ist, prüfte ich noch an dem Verhalten des Natriumäthylats zum Diphenylcarbonat.

VIII. Diphenylcarbonat und Natriumäthylat.

Ich erhielt aus diesen Körpern in der That Diäthylcarbonat und Phenolnatrium gemäss der Gleichung:

Ges. 2, 250) untersuchten „Verseifung“ der Phenylester durch HKS, wobei neben Phenolkalium die Kaliumsalze der Thiosäuren entstehen, z. B.:

$$CH_3COOC_6H_5 + 2\,K\text{-}SH = CH_3CO\text{-}SK + C_6H_5OK + H_2S.$$

$$CO(OC_6H_5)_2 + 2NaOC_2H_5 = CO(OC_2H_5)_2 + 2NaOC_6H_5.$$

Reibt man Diphenylcarbonat und Natriumäthylat in einer kalten Reibschale zusammen, so findet nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion unter theilweiser Schwärzung und so starker Wärmeentwicklung statt, dass das gebildete Diäthylcarbonat vollständig verdampft. Deshalb musste das folgende Verfahren innegehalten werden, welches sich jedenfalls auch für die am Anfange beschriebene Ueberführung des Diphenylcarbonats in Dithioäthylcarbonat eignen wird.

Ein Molekül Diphenylcarbonat wurde in einem Kolben mit absolutem Aether übergossen und nach und nach mit überschüssigem, absolut trocknem Natriumäthylat (etwa drei Molekülen) behandelt. Oefteres Kühlen hielt die Reactionstemperatur niedrig. Anfangs trat Lösung ein, bald darauf Abscheidung von Phenolnatrium. Wasser löste aus dem Produkte Phenolnatrium und schied eine ätherische Schicht ab, welche mit Wasser gewaschen und über Kalk getrocknet wurde. Durch Rectification erhielt ich in ziemlich guter Ausbeute Diäthylcarbonat vom Siedepunkt 126° bis 128°. Bei Mangel an Natriumäthylat bilden sich nicht unbeträchtliche Mengen eines höher siedenden Produktes, welches wahrscheinlich Aethylphenylcarbonat $CO\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ enthält.

Ich habe vorhin an einigen Schlüssen erläutert, dass durch eine Reihe wie die oben aufgeführte die Wechselbeziehungen der Körper zu einander auf einfache Weise klar in die Augen springen. Es würde deshalb wohl keine verlorene Mühe sein, die hauptsächlichsten Körper der organischen und vielleicht auch der Mineralchemie, welche durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff enthalten, an diese Reihe anzuschliessen.

Nur zur Erläuterung dieses Gedankens soll folgende, ganz fragmentarische Reihe dienen: Alkoholbasen, Aniline, Acetamid, Acetanilid, Alkohole, Merkaptane, Phenole, Thiophenole, Carbonsäuren, Sulfosäuren.

Also auch in dieser Reihe nehmen die basischen Eigenschaften von links nach rechts ab, die sauren zu.

Anhang.

Bildung von Orthobenzophenonoxyd aus Phenylsalicylat.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Phenylsalicylats in der Hitze. Während es beim Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr auf 240° unverändert blieb, zersetzte es sich beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck vollständig. Durch Rektificiren des Destillats wurde neben einer grossen Menge Phenol ein syrupöser Rückstand gewonnen, welcher bei längerem Erhitzen am Rückflusskühler O-Benzophenonoxyd lieferte.

Von der Untersuchung des syrupösen Zwischenproduktes absehend und nur die Darstellung von Benzophenonoxyd im Auge behaltend, modificirte ich den Versuch in folgender Weise:

In einem mit aufsteigendem Kühlrohr und sich daranschliessendem Gasableitungsrohr versehenen Kölbchen wurde Phenylsalicylat im Sieden erhalten. Anfangs spaltete sich nur wenig Kohlensäure, aber viel Phenol ab, welches ich von Zeit zu Zeit bis 190° abdestillirte. Beim darauffolgenden Wiedererhitzen fand immer eine verhältnissmässig starke Kohlensäureentwicklung statt. Liess die Phenol- und Kohlensäureentwicklung nach, was bei 30 bis 40 Grm. Ester nach 9 bis 10 Stunden der Fall war, so wurde der dunkle, krystallinisch erstarrende Rückstand rektificirt. Das Thermometer stieg schnell auf 360°, und unter Zurücklassung von wenig Kohle destillirte ein gelblicher, sofort erstarrender Körper vom Schmelzpunkt 160°. Dieser krystallisirte aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 170° bis 171°, war mit Wasserdämpfen flüchtig und löste sich beim Schütteln mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd vollständig auf. Die in Wasser gelöste Kalischmelze wurde angesäuert, mit Aether extrahirt, der Aether mit Ammonium-

carbonatlösung geschüttelt und hierauf verdunstet. Zurück blieb Phenol, welches mit Brom Tribromphenol lieferte. Die Ammoniumcarbonatlösung gab nach dem Ansäuern an Aether Salicylsäure ab.

Der erhaltene Körper ist nach dem Vorstehenden unzweifelhaft O-Benzophenonoxyd $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$, welches aus dem Phenylsalicylat nach folgender Gleichung entstehen muss:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}-COOC_6H_5\\-OH\end{matrix} = C_{13}H_8O_2 + CO_2 + 2\,C_6H_5OH.$$

Ich erhielt bei einem Versuche neben 13 Grm. Phenol 13,9 Grm. rohes Benzophenonoxyd. Die obige Gleichung verlangt 13,6 Grm. Benzophenonoxyd auf 13 Grm. Phenol.

Da Phenylsalicylat leicht und in fast theoretischer Ausbeute zu gewinnen ist, betrachte ich dasselbe als das beste Ausgangsmaterial zur Herstellung von Orthobenzophenonoxyd.

Wie schon erwähnt, geht der Entstehung dieses Körpers die eines Zwischenproduktes voran. Nimmt man als solches Salicylid an, so gestaltet sich die Erklärung des Vorganges sehr einfach:

$$\text{I. } C_6H_4\begin{matrix}^{1)}\text{-CO}\,\boxed{OC_6H_5}\\ \text{—O}\,\boxed{H}_{\,2)}\end{matrix}\quad \begin{matrix}\boxed{H}\,\text{O—}\\ C_6H_5O\text{-}\,\text{CO-}\end{matrix}\begin{matrix}^{1)}\\ _{2)}\end{matrix}C_6H_4 = C_6H_4\begin{matrix}^{1)}\text{-CO-O-}^{1)}\\ _{2)}\text{-O-CO-}_{2)}\end{matrix}C_6H_4.$$

$$\text{II. } C_6H_4\begin{matrix}^{1)}\text{-CO}\,\boxed{O}\\ _{2)}\text{—O}\,\boxed{CO}\end{matrix}\begin{matrix}^{1)}\\ _{2)}\end{matrix}C_6H_4 = CO_2 + C_6H_4\begin{matrix}^{1)}\text{-CO-}^{1)}\\ _{2)}\text{—O-}_{2)}\end{matrix}C_6H_4.$$

Durch die letzte Gleichung erklärt auch W. H. Perkin[1]) die Bildung von Benzophenonoxyd aus Salicylsäure und Acetanhydrid.

Da mir kein Salicylid zu Gebote stand, so konnte ich leider nicht prüfen, ob dieses beim Erhitzen für sich oder mit Phenol wirklich Benzophenonoxyd liefert. Das Gelingen

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 339.

dieser Umwandlung würde ein Beweis für die in obigen Gleichungen angenommene doppelte Salicylidformel sein. Aber unwahrscheinlich bliebe dann immer noch die merkwürdige Art der Abspaltung von Kohlensäure, wie sie in vorstehender Gleichung II angedeutet ist. Ich glaube vielmehr, dass diese Abspaltung im Sinne folgender Gleichung verläuft:

$$\overset{1)}{\underset{2)}{C_6H_4}} \begin{array}{c} -CO-O- \\ -O-CO- \end{array} \overset{1)}{\underset{2)}{C_6H_4}} = \begin{array}{l} \overset{1)}{C_6}H_4-\overset{2)}{CO} \\ \underset{1)}{C_6}H_4-\underset{2)}{O} \end{array} .$$

Diese letzte Formel giebt auch E. Spiegler[1]) dem Benzophenonoxyd wegen der Unfähigkeit desselben, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin die für Ketone charakteristischen Verbindungen zu bilden. Durch Oxydation des Benzophenonoxyds wird sich die Frage nach seiner Constitution entscheiden lassen. Gehört dasselbe zu den Lactonen, so wird durch Oxydation Phtalsäure entstehen.

Die Reaction, durch welche Phenylsalicylat in Benzophenonoxyd verwandelt wird, scheint auch für Phenylester anderer Oxysäuren zu gelten. Citronensäurephenylester spaltet beim Erhitzen mit grosser Leichtigkeit Phenol und Kohlensäure ab, und auch Oxybenzoesäurephenylester erleidet eine ähnliche Umwandlung, mit deren Studium Herr stud. Retter beschäftigt ist.

Ich beabsichtige zu entscheiden, ob die Ueberführung einer Oxy- oder Amidosäure in ihren Phenylester und das Erhitzen desselben eine Methode ist zur Darstellung von Condensationsprodukten der Zusammensetzung $R^{II} \begin{array}{l} -CO \\ -O \end{array} \!>$ und $R^{II} \begin{array}{l} -CO \\ -NH \end{array} \!>$.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 17, 807.

Ueber die magnetische Circular-Polarisation der Verbindungen im Verhältniss zu deren chemischen Constitution, mit Bemerkungen über die Darstellung und specifischen Gewichte der untersuchten Körper;

von

W. H. Perkin.

Vor etwa zwei Jahren habe ich einige Experimente und Beobachtungen über die magnetische Circular-Polarisation chemischer Körper veröffentlicht und zugleich die von verschiedenen Forschern, insbesondere die von De la Rive und Becquerel gemachten Arbeiten über diese Sache kurz besprochen. Betont wurde von mir, dass eine definitive Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung der Verbindungen und deren magnetischen Circular-Polarisations-Vermögen bis dahin nicht aufgefunden war. Auch versuchte ich damals zu zeigen, dass es nicht zu erwarten sei, eine solche Beziehung mittelst der gewöhnlichen Berechnungsweise der Resultate — die darin besteht, das magnetische Drehungsvermögen gleicher Längeneinheiten flüssiger Körper zu vergleichen — zu entdecken, dass man aber die erwünschte Auskunft erhalten werde durch Vergleichen gleicher Längeneinheiten der Dämpfe, da in solchen Räumen gleich viele Molecüle enthalten seien. Da aber eine solche Untersuchung sehr grosse Schwierigkeiten bereiten würde, so wurde darauf hingewiesen, dass dasselbe Resultat dadurch zu erreichen sei, dass man die Ergebnisse der Untersuchungen von Längeneinheiten der Flüssigkeiten auf diejenigen Längen reducirte, welche durch Verdichtung gleicher Längeneinheiten der Dämpfe erhalten werden — oder, mit anderen Worten, auf Längen, welche im Verhältniss zu ihren Moleculargewichten (mit der nöthigen Correction für die Dichtigkeit) stehen. Dies kann durch die einfache Formel

$$\frac{r \times M}{d}$$

bewerkstelligt werden, worin r = die beobachtete Rotation, M = das Moleculargewicht und d = die relative Dichte bedeutet. Wenn man diese Berechnung sowohl für die Substanz wie auch für die Vergleichssubstanz (gewöhnlich Wasser) ausgeführt hat, so ist es nur nöthig, das Ergebniss der ersteren durch das des letzteren zu theilen, um den „Molecularcoefficient der magnetischen Rotation" oder kurz „das magnetische Drehungsvermögen" zu erhalten.

Durch die in dieser Weise ausgeführte Berechnung der Resultate, welche ich und andere Forscher erhalten hatten, stellte sich ein bestimmtes Verhältniss zwischen magnetischem Drehungsvermögen und chemischer Zusammensetzung heraus. Da es mir wahrscheinlich war, dass eine nähere Erforschung dieser Frage Resultate ergeben würde, welche dem Chemiker von praktischem Werthe sein würden, so setzte ich diese Arbeit fort, und lege hiermit die Beschreibung der Untersuchung von ungefähr 140 verschiedenen Substanzen der Fettreihe vor. Mein Vorhaben, in dieser Mittheilung auch Körper der aromatischen Reihe einzuschliessen, habe ich auf spätere Zeit aufgeschoben, hoffe aber, diesen Theil der Arbeit bald weiterzuführen.

Zwei Einrichtungen können benutzt werden, um die zu untersuchenden Substanzen der magnetischen Wirkung auszusetzen; entweder bringt man dieselben zwischen die durchbohrten Polstücke eines Electromagnets oder in eine von einem magnetischen Strom durchlaufene Spirale. Alle in dieser Mittheilung beschriebenen Beobachtungen wurden nach der ersteren Methode gemacht. Versuche mit der Spirale wurden gemacht, doch hat diese Methode mehrere Nachtheile: erstens ist die schnelle, durch Erwärmung des Drahtes verursachte Veränderung der Temperatur ein Uebelstand, da sie nicht nur die Temperatur der Substanz ändert, sondern auch die Bildung von Wärmeströmungen veranlasst und dadurch die polarimetrischen Ablesungen schwierig und ungenau macht; und zweitens wird eine grössere Menge der Substanz benöthigt.

Eine ausführliche Beschreibung des angewandten Apparates und der Untersuchungsmethoden, sowie der zur möglichsten Vermeidung von Fehlerquellen nöthigen Vorsichtsmassregeln und Correctionen ist schon im „Journal of the Chemical Society" 1884, Bd. 45, S. 422—441 veröffentlicht worden, und ich möchte hier, der Ersparniss des Raumes wegen, einfach auf jene Beschreibung verweisen.

Wichtigkeit der Reinheit von den zu untersuchenden Substanzen und der Genauigkeit von deren Dichtebestimmungen.

Die Reinheit der Substanz gehört bei der Bestimmung physikalischer Constanten unbedingt zu den wichtigsten Erfordernissen, die Gewinnung vollständig reiner Körper andererseits zu den schwierigsten Aufgaben. Alle in dieser Mittheilung beschriebenen Substanzen sind entweder in meinem Laboratorium dargestellt worden, oder, wenn käuflich bezogen, einer sorgfältigen Reinigung unterworfen: man darf annehmen, dass sie in der grössten Mehrzahl der Fälle der absoluten Reinheit sehr nahe gekommen sind. Zum Fractioniren der leicht flüchtigen Körper wurde entweder eine Modification des Linnemann'schen Dephlegmators, oder ein einfaches, senkrechtes Destillationsrohr, an welches nahe dem oberen Ende eine zur Aufnahme des Thermometers dienende Kugel angeblasen war, benutzt. Die letztgenannten Röhren waren circa 1 M. lang, während für weniger flüchtige Körper kürzere Röhren angewendet wurden. Beim Gebrauch sehr langer Destillationsröhren ist es nothwendig, sie gut vor Luftzug zu schützen, sonst ist es unmöglich, die Destillation zu reguliren. Das Fractioniren der Alkyl-Chloride und der Paraffine ist am schwierigsten gewesen, da wegen der sehr niedrigen specifischen Wärme von deren Dämpfen die Angaben des Thermometers nicht zuverlässig sind. Für das eigentliche Fractioniren sollte aber die Destillation sehr langsam ausgeführt werden. Bei der Destillation solcher Körper ist es zweckmässig, den Theil des Rohres, wo die Thermometerkugel sich befindet, mit Flanell oder Baumwolle zu umgeben.

Eine weitere Schwierigkeit ist, die Körper vollständig wasserfrei zu erhalten. Wenn die Substanz es verträgt, ist zum Trocknen Phosphorsäure-Anhydrid angewandt worden. Muthmaasslich absorbiren die meisten Körper kleine Spuren Wasser aus der Feuchtigkeit der im Apparate befindlichen Luft. Wenn dies der Fall ist, so erhellt es, dass eine Substanz, die oft fractionirt und jedesmal mit einem neuem Quantum feuchter Luft in Berührung kommt, ziemlich viel Wasser absorbiren wird. Mehrmals habe ich bemerkt, dass wenn ein Körper vom Phosphorsäure-Anhydrid abdestillirt und dann ohne das Anhydrid noch einmal destillirt wird, die jedesmal bestimmte Dichte der Substanz eine Aufnahme von Wasser beim zweiten Destilliren anzeigt. Hochsiedende Körper lassen sich viel leichter vom Wasser befreien. Gleich anderen Beobachtern habe ich im Natrium ein unbefriedigendes Mittel zum Trocknen der Alkohole, besonders der secundären und der tertiären Alkohole gefunden. Bariumoxyd wirkt auch nicht befriedigend. Wasserfreies schwefelsaures Kupfer und gebrannter Kalk scheinen die besten Trockenmittel für Alkohole zu sein, aber sie wirken langsam. Auch beim Trocknen der Ketonen habe ich schwefelsaures Kupfer angewandt. Aldehyde verändern sich so leicht, dass es gefährlich ist, sie lange Zeit in Contakt mit irgend einem Trockenmittel stehen zu lassen. Wasserfreies kohlensaures Kalium oder Chlorcalcium ist in diesen Fällen gebraucht worden.

Malonsäureäthyläther und seine Derivate, sowie Acetessigäther vertragen langsame Destillation nicht, ohne sich partiell zu zersetzen, daher es gut ist, sie unter vermindertem Drucke zu destilliren. Das Gleiche gilt für die Bromide mehrerer Olefine etc.

Die Aether der höheren Fettsäuren lassen sich viel besser destilliren, als die Säuren selbst. Zur Reinigung dieser Säuren wird es sich als zweckmässig herausstellen, die Säuren in ihre Aether überzuführen, diese sorgfältig zu fractioniren und schliesslich zu verseifen.

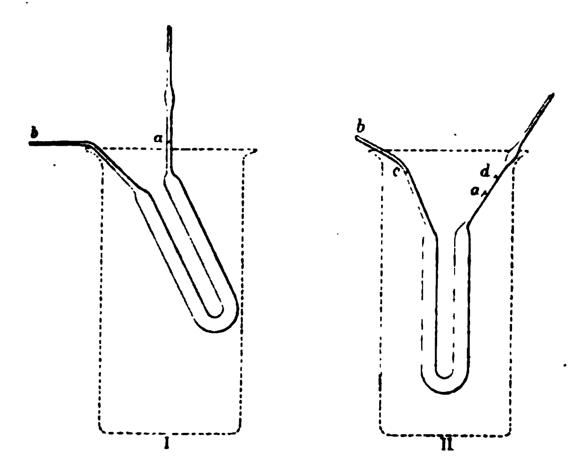
Bestimmung des specifischen Gewichts der untersuchten Substanzen.

Die Absicht, die schon früher veröffentlichten specifischen Gewichte von Körpern zu benutzen, hat sich nicht durchführen lassen. Erstens enthalten die bezüglichen Angaben häufig keine Andeutung der Temperatur des zum Vergleich benutzten Wassers. Sodann sind viele solche Dichtebestimmungen nur bei einer Temperatur gemacht worden, daher die Dichte für keine anderen Temperaturen berechnet werden können. Und endlich war es oft schwer, aus den vielen von einander abweichenden Angaben die richtige zu wählen. Es wurde daher nöthig, die Dichtigkeiten aller Substanzen vor deren Untersuchung zu bestimmen, da diese Grössen einen wichtigen Factor beim Berechnen der molecularen Rotation bilden. Ihre Bedeutung wird aus folgenden Beispielen, bei denen die Beeinflussung der molecularen Rotation durch einen Fehler von 0,001 in der Dichte angegeben wird, ersichtlich. Beim Essigäther würde die Aenderung der molecularen Rotation 0,005, beim Essigsäurecetyläther 0,022, beim Crotonsäureäther 0,008, beim Oelsäureäther 0,025, beim Jodmethyl 0,004 und beim Jodoctyl 0,012 betragen. Der Einfluss wächst mit der Zunahme des Moleculargewichts und mit der Verringerung der Dichte.

In vielen Fällen bringt eine, auf die Dichte gering wirkende kleine Verunreinigung des Körpers keinen merklichen Fehler der molecularen Rotation hervor, weil sie oft von gleicher Natur ist, sodass die bezüglich der Dichte und der Rotation hervorgerufenen Fehler sich mehr oder weniger ausgleichen.

Bei den Dichtigkeitsbestimmungen wurden zuerst die gewöhnlichen Sprengel'schen U-Röhren benutzt. Da aber solche Bestimmungen mit vielen sehr flüchtigen Körpern, oft bei Temperaturen weit unter der der umgebenden Luft, ausgeführt werden mussten, so erwiesen sich die gewöhnlichen Röhren als unzweckmässig. Sind die Körper sehr leichtflüchtig, wie Pentan und Aldehyd, so findet Verdampfung aus der capillaren Spitze des Rohres statt. Hierbei tritt

eine starke Temperaturerniedrigung und folglich Absetzen von Flüssigkeit an der Spitze ein. Dadurch wird die Flüssigkeit beständig vorwärts gesogen und eine fortwährend wachsende Verdampfung verursacht. Dieser Uebelstand kann durch das Benutzen von Glaskappen theilweise beseitigt werden; immerhin ist der Verlust bedeutend. Wenn die Suhstanz bei einer niedrigen Temperatur gemessen und dann, um genaue Wägungen ausführen zu können, sich selbst überlassen wird, bis sie die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hat, so findet bedeutende Ausdehnung der Flüssigkeit statt, derart, dass letztere zuweilen überläuft.



Um diese Unannehmlichkeiten zu beseitigen, ist eine Modification des Sprengel'schen Rohres benutzt worden. Dem Rohr wurde eine solche Gestalt gegeben, dass gleich nach der durch Neigen des Rohres bewirkten Einstellung der Substanz die Flüssigkeit von der Spitze zurückfliesst. Hierdurch wird jede merkliche Verdampfung vermieden, und, wenn nöthig, kann man durch Aufsetzen von Gummikappen den Apparat so gut wie vollständig zuschliessen. Auch wird ein genügender Raum gelassen, um das durch Ausdehnung verursachte Ueberfliessen der Flüssigkeit zu vermeiden. Die Gestalt des Apparates wird am besten aus der obigen Skizze ersichtlich.

No. I stellt das Rohr mit der zu bestimmenden Flüssigkeit gefüllt und zur Einstellung geneigt dar. Die Einstellung wird wie gewöhnlich mittelst gegen *b* gehaltenen Fliesspapiers bewerkstelligt. Sobald die Substanz bis zu Strich *a* eingestellt, wird das Rohr aufrecht, wie bei II, gestellt. Die Flüssigkeit fliesst dann von *b* nach *c* und von *a* nach *d* zurück: die Erweiterung des Capillars nahe *d* ist gross genug gemacht, um für jede mögliche Ansdehnung genügend zu sein. Diese Röhren werden jetzt bei den Dichtebestimmungen aller Flüssigkeiten angewandt; ihr Inhalt beträgt 5—10 Ccm. Vor dem Gebrauch werden sie immer eine Zeitlang in kochendem Wasser gelassen. Die punktirten Linien stellen das mit Wasser gefüllte Gefäss vor, welches zum Erreichen der gewünschten Temperatur dient.

Bei der Ausführung der Bestimmungen wurde das Wasser, worin das Rohr getaucht, während der Dauer des Versuches beständig in Bewegung gehalten. Die Temperatur des Wassers wurde mittelst eines in 0,02° eingetheilten und zu Kew corrigirten Thermometers bestimmt. Die Wägungen wurden auf den leeren Raum reducirt.[1])

Darstellung der untersuchten Substanzen und die beobachteten Rotationen.

Paraffine.

Eine Reihe von Paraffinen wurde aus Petroleum durch fractionirte Destillation, jedoch sehr schwer in genügend reinem Zustande für die Untersuchung ihrer magnetischen Rotation gewonnen. Diese Schwierigkeit rührt hauptsächlich von dem Vorhandensein der Isoparaffine neben den normalen her. Diese Iso-Verbindungen sieden bei einer niedrigeren Temperatur als die normalen, sie geben eine stärkere Rotation als diese. Wenn daher beim Fractioniren die Trennung der normalen Paraffine von den niederen und höheren Fractionen eine unvollständige ist, so werden Pro-

[1]) Bezüglich der angewandten Formel siehe Kohlrausch's Leitfaden der praktischen Physik 1880, S. 32.

ducte erhalten, welche eine zu hohe Rotation geben. Dementsprechend geben die mit den normalen verunreinigten Iso-Verbindungen zu niedrige Zahlen. Wenn das Petroleum nur eine Reihe von Homologen enthielte, so würden sich die auf beiden Seiten der Fraction liegenden Verunreinigungen gegenseitig mehr oder weniger ausgleichen.

Dank der Güte des Herrn Prof. Schorlemmer habe ich einige Paraffine erhalten, die er mit der grössten Sorgfalt fractionirt hat. Prof. Thorpe hat mir gütigst eine Menge des von ihm aus *Pinus sabiniana* erhaltenen Heptans zur Verfügung gestellt.

Pentan.

Zwei Präparate wurden untersucht; das eine von mir, das andere von Schorlemmer dargestellt. Sie wurden beide über Phosphorsäureanhydrid destillirt. Der Siedepunkt von Schorlemmer's Präparat war 36° bis 36,5° corr., und eine Bestimmung des specifischen Gewichts ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,63373, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,62503.$$

Folgende Zahlen für die magnetische Rotation wurden erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	22,5°	0,8862	5,651
	16,6	0,8919	5,642
	10,0	0,8983	5,631
	13,5	0,8964	5,647
	13,5	0,8928	5,620
Mittel	17,2	0,8930	5,638

Isopentan.

Zwei Präparate wurden auch hier untersucht. Sie wurden beide über Phosphorsäureanhydrid destillirt. Schorlemmer's Präparat siedete bei 29°—32° corr. und Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,62479, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,61590.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	21,5°	0,8950	5,784
	21,5	0,8882	5,740
	17,0	0,8917	5,725
	11,0	0,9032	5,750
	11,0	0,9037	5,752
Mittel	16,4	0,8964	5,750

Hexan.

Das untersuchte Präparat, über Phosphorsäureanhydrid destillirt, siedete bei 68°—70° corr. und hatte folgende Dichte:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}67392, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}66619.$$

Die Bestimmung der magnetischen Rotation ergab:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	10,5°	0,9464	6,675
	11,5	0,9439	6,665
Mittel	11,0	0,9451	6,670

Isohexan.

Ueber Phosphorsäureanhydrid destillirt, siedete es bei 59°—62° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}66334, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}65538.$$

Die Zahlen für seine magnetische Rotation waren folgende:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	24,0°	0,9325	6,789
	19,0	0,9373	6,784
	12,5	0,9394	6,750
	12,5	0,9402	6,753
Mittel	17,0	0,9373	6,769

Heptan.

Dieses schöne, aus *Pinus sabiniana* herstammende vollkommen reine Präparat wurde als eine zum Vergleich besonders geeignete Substanz einer ausführlicheren Untersuchung, als die schon beschriebenen Paraffine, unterworfen. Ueber Phosphorsäureanhydrid destillirt, siedete das Heptan beinahe constant bei 98,4° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,68851$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0,68142$.

Thorpe fand für $d\frac{15^0}{15^0} = 0,68838$. Die Substanz wurde nochmals über Phosphorsäureanhydrid destillirt, und die Dichte des mittleren Antheils des Destillates wieder bestimmt. Sie war: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,68850$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,0°	0,9507	7,656
	13,0	0,9507	7,656
	11,0	0,9543	7,665
	12,0	0,9504	7,634
	12,0	0,9490	7,634
	17,0	0,9512	7,691
	17,3	0,9505	7,688
	17,6	0,9500	7,688
	18,0	0,9481	7,675
	12,3	0,9558	7,691
	12,6	0,9502	7,649
	12,9	0,9566	7,708
Mittel	14,1	0,9515	7,669

Di-Isopropyl.

Von dieser Substanz stand mir sehr wenig zur Verfügung; die einzig angegebene Dichte derselben, 0,668 bei 0°, musste zu Grunde gelegt und die Ausdehnung berechnet werden, was unbefriedigend ist. Die Röhren, in denen die Bestimmungen der magnetischen Rotation gemacht wurden, waren nur 50 Mm. lang.

Folgende Resultate wurden erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation
	14,0°	0,9619	6,822
	14,0	0,9548	6,772
	16,0	0,9504	6,755
	16,0	0,9548	6,786
Mittel	15,0	0,9555	6,784

Amylen — Trimethyläthylen.

Amylen, zwischen 36°—39° siedend, wurde mit Jodwasserstoff in das Jodid übergeführt, dieses von leicht flüchtigen Produkten befreit und dann mit alkoholischem Kali zersetzt. Das Produkt destillirte bei 35°—37° corr., ging aber hauptsächlich bei 36° über.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}67037$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}66143$.

Diese Dichte ist höher als die für Amylen gewöhnlich angegebene; doch ist das bisher untersuchte Amylen wahrscheinlich mit Paraffinen und isomeren Amylenen verunreinigt gewesen.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,0°	1,0447	6,077
	17,5	1,0492	6,107
	18,0	1,0493	6,118
	10,6	1,0637	6,148
	11,0	1,0634	6,145
	11,4	1,0608	6,131
	11,8	1,0651	6,161
	11,7	1,0569	6,104
	11,7	1,0569	6,104
	11,7	1,0609	6,127
Mittel	13,2	1,0571	6,121

Chloride.

Aethylchlorid.

Die Bestimmungen seines specifischen Gewichts ergaben:

$$d\frac{2^0}{2^0} = 0{,}92295,\quad d\frac{6^0}{6^0} = 0{,}91708.$$

Nur wenige Bestimmungen der magnetischen Rotation dieses Körpers konnten ausgeführt werden, deren Resultate in folgenden Zahlen enthalten sind:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	5°	1,0341	4,034
	6	1,0334	4,038
	6	1,0349	4,044
	4	1,0348	4,031
	4	1,0389	4,047
Mittel	5	1,0352	4,039

Propylchlorid.

Diese Substanz wurde über Phosphorsäureanhydrid destillirt. Sie siedete bei 44°—45° corr. Bestimmungen ihrer Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}89296,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}88125.$$

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	12,0°	1,0347	5,040
	12,0	1,0334	5,033
	12,0	1,0363	5,048
	14,5	1,0462	5,111
	15,5	1,0373	5,074
	15,5	1,0374	5,073
	20,0	1,0252	5,042
	21,0	1,0234	5,040
	22,0	1,0225	5,041
Mittel	16,1	1,0229	5,056

Isopropylchlorid,

welches durch Sättigen von Isopropyl-Alkohol mit Chlorwasserstoff und Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 120° dargestellt und durch Destillation über Phosphorsäureanhydrid von Wasser und Spuren noch unverändert gebliebenen Alkohols befreit wurde, siedete beinahe constant bei 35° corr.

$$\text{Spec. Gewicht: } d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}86884,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}85750.$$

Linnemann's Bestimmung, auf 15° umgerechnet, ergiebt $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}8683$.

Isopropylchlorid lieferte folgende Zahlen für seine magnetische Rotation:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,2°	1,0228	5,157
	18,2	1,0225	5,156
	18,8	1,0181	5,138
	18,8	1,0181	5,138
	15,0	1,0302	5,173
	15,0	1,0278	5,161
	15,0	1,0266	5,155
	15,0	1,0320	5,182
	18,0	1,0240	5,162
	18,5	1,0240	5,166
	19,0	1,0222	5,160
Mittel	17,2	1,0244	5,159

Isobutylchlorid.

Ueber Phosphorsäureanhydrid destillirt, siedete dasselbe bei 68,5°—69° corr. Bestimmungen des specifischen Gewichts ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,88356, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,87393.$$

Linnemann hat einen etwas niedrigeren Werth: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,8798$ erhalten. Folgende Zahlen sind für die magnetische Rotation des Isobutylchlorids erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,7°	1,0530	6,143
	18,5	1,0504	6,134
	23,5	1,0490	6,166
	23,5	1,0430	6,132
	23,5	1,0457	6,147
Mittel	21,3	1,0482	6,144

Tertiäres Butylchlorid — Trimethylcarbinchlorid.

Dieser von Kahlbaum bezogene Körper wurde mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, fractionirt und schliesslich über P_2O_5 destillirt. Er siedete bei 51°—52° corr. Die Bestimmungen des specifischen Gewichts ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,84712, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,83683.$$

Die für die magnetische Rotation erhaltenen Werthe waren folgende:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	11,0°	1,0362	6,255
	11,0	1,0360	6,253
	16,0	1,0271	6,238
	16,0	1,0340	6,280
	13,8	1,0361	6,276
	14,2	1,0346	6,270
	17,6	1,0294	6,243
	17,6	1,0306	6,250
	17,6	1,0306	6,250
Mittel	15,0	1,0327	6,257

Isoamylchlorid.

Diese Substanz wurde über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und dann fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 97°—99° corr. Seine bleibende Rotation betrug nur 11,6′ für eine 200 Cm. lange Schicht. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}88006,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}87164.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation desselben erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,0°	1,0614	7,156
	18,0	1,0642	7,175
	21,0	1,0597	7,166
	21,0	1,0614	7,177
Mittel	19,5	1,0617	7,168

Tertiäres Amylchlorid — Dimethyläthylcarbinchlorid.

Dasselbe wurde durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Dimethyläthylcarbinol dargestellt; mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fractionirt, siedete es bei 85°—86,5° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}87086,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}86219.$$

Für seine magnetische Rotation wurden folgende Werthe erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	25,5°	1,0429	7,161
	22,0	1,0529	7,206
	22,0	1,0610	7,209
	23,0	1,0475	7,174
	17,6	1,0514	7,162
Mittel	22,0	1,0511	7,182

Octylchlorid.

Mit Chlorwasserstoff gesättigter Octylalkohol wurde auf 120° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und das Produkt nochmals mit Salzsäure gesättigt und erhitzt. Das mit Phosphoroxychlorid behandelte und destillirte Oel wurde sodann mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit kohlensaurem Kali getrocknet und fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 182,5°—183,5° corr. Bestimmungen des specifischen Gewichts ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,87857, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,87192.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,6°	1,0772	10,135
	17,6	1,0775	10,138
	17,6	1,0775	10,138
	15,5	1,0778	10,125
	16,5	1,0741	10,098
	16,5	1,0763	10,118
	21,6	1,0758	10,140
	21,6	1,0747	10,135
Mittel	18,1	1,0763	10,128

Secundäres Octylchlorid.

Dieses Chlorid wurde aus dem secundären Alkohol genau ebenso, wie der zuletzt beschriebene Körper dargestellt; es siedete bei 171°—173° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,87075, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,86388.$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,0°	1,0788	10,245
	18,0	1,0822	10,278
	18,0	1,0788	10,245
	16,0	1,0787	10,229
	16,0	1,0778	10,220
	20,7	1,0795	10,274
	21,1	1,0774	10,257
	18,1	1,0778	10,247
Mittel	18,2	1,0769	10,248

Bromide.

Methylbromid.

Zur Darstellung desselben diente ein Gemisch von Methylalkohol, Bromwasserstoff- und Schwefelsäure. Das Bromid wurde über Phosphorsäureanhydrid destillirt und siedete constant bei 4,5° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{0,8^0}{0,8^0} = 1,73306,\quad d\frac{2,2^0}{2,2^0} = 1,72345.$$

Die erste Zahl wird für correct gehalten und stimmt ziemlich genau mit der von Merrill[1]) gefundenen, 1,732 bei 0°, überein. Die Richtigkeit der zweiten Bestimmung ist etwas zweifelhaft, und wegen der Milde des vorigen Winters gab es keine Gelegenheit, eine nochmalige Bestimmung zu machen und von Neuem Messungen der magnetischen Rotation dieses Bromids auszuführen. Die obigen Zahlen ergaben eine Verminderung der Dichte von 0,00686 für 1°. Da aber diese Abnahme zu gross erschien, so wurde sie durch Vergleichen mit den specifischen Gewichten der Jodide und Bromide berechnet und so 0,00572 für 1° ermittelt. Diese Zahl wurde bei Berechnung der Resultate angewandt.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	0,5°	1,5522	4,622
	1,0	1,5540	4,637
	1,3	1,5606	4,661
	2,0	1,5520	4,646
	2,5	1,5510	4,654
Mittel	1,5	1,5540	4,644

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 293.

Aethylbromid.

Diese Substanz, durch Destillation über Phosphorsäureanhydrid gereinigt, siedete bei 38,5°—38,75° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}44988,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}43250.$$

Magnetische Rotation des Aethylbromids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	19,0°	1,3933	5,847
	19,0	1,3906	5,835
	19,0	1,3941	5,850
	19,5	1,3986	5,873
	20,0	1,3883	5,832
	20,0	1,3874	5,828
	20,5	1,3962	5,870
	21,0	1,3957	5,872
Mittel	19,7	1,3948	5,851

Propylbromid.

Mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, siedete dasselbe bei 70,8°—71° corr.; Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}36110,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}34739.$$

Brühl's Bestimmung liefert, wenn umgerechnet, den Werth $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}36123$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,5°	1,3688	6,896
	19,0	1,3659	6,885
	19,0	1,3646	6,879
	19,5	1,3658	6,888
	20,0	1,3632	6,878
Mittel	19,2	1,3657	6,885

Isopropylbromid.

Dieser über Phosphorsäureanhydrid destillirte Körper siedete bei 59° corr. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}31978,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}30522.$$

Linnemann's Bestimmungen ergaben $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}3172$, Brühl's $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}3193$.

Magnetische Rotation des Isopropylbromids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,8°	1,3500	7,011
	17,8	1,3491	7,006
	18,6	1,3459	6,996
	18,6	1,3456	6,994
	15,7	1,3520	7,005
	15,7	1,3523	7,007
	15,7	1,3520	7,005
Mittel	17,1	1,3496	7,003

Isobutylbromid.

Ueber Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fractionirt, siedete dasselbe bei 91,3°—92,3° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}27221,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}25984.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	14,0°	1,3355	7,982
	14,0	1,3351	7,981
	14,0	1,3371	7,995
	18,5	1,3355	8,016
	18,5	1,3361	8,021
	18,5	1,3361	8,021
Mittel	16,2	1,3359	8,003

Tertiäres Butylbromid — Trimethylcarbinbromid.

Diese Substanz wurde durch Sättigung des kalt gehaltenen Trimethylcarbinols mit Bromwasserstoff erhalten. Nachdem das Gas einige Zeit eingeleitet worden, schied sich eine wässrige Schicht aus. Das Produkt wurde ca. 24 Stdn. stehen gelassen, dann schnell mit Wasser gewaschen und über kohlensaurem Kali getrocknet, schliesslich nach Be-

handeln mit Phosphorsäureanhydrid fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 70,5°—72,5° corr. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}20200,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}18922.$$

Magnetische Rotation des Trimethylcarbinbromids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,5°	1,2992	8,249
	18,0	1,2985	8,249
	18,0	1,2985	8,249
	16,0	1,2978	8,224
	16,5	1,2963	8,219
	17,0	1,2950	8,218
	19,5	1,2959	8,245
	20,0	1,2956	8,248
Mittel	17,8	1,2971	8,238

Isoamylbromid.

In ähnlicher Weise, wie das vorige Bromid dargestellt, siedete dasselbe bei 120,2°—120,7° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}21927,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}20834.$

Die bleibende Rotation betrug + 1,03° für eine 200 Mm. lange Schicht.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,8°	1,3079	9,014
	16,8	1,3101	9,028
	16,8	1,3088	9,020
	18,0	1,3162	9,081
	18,0	1,3141	9,066
Mittel	17,3	1,3114	9,042

Octylbromid.

Normaler Octylalkohol wurde mit Bromwasserstoff gesättigt und in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt. Die Röhren wurden dann geöffnet, die Flüssigkeit nochmals gesättigt und wieder erhitzt. Das von der wässrigen Schicht getrennte Oel wurde mit Phosphortribromür erhitzt, mit Wasser, dann mit verdünntem Alkali behandelt und destil-

lirt; es siedete bei 203°—204° corr. und lieferte bei Bestimmung der Dichte folgende Zahlen:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}11798, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}10993.$$

Magnetische Rotation des Octylbromids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	19,5°	1,2458	11,986
	20,0	1,2518	12,049
	20,5	1,2491	12,027
	21,0	1,2464	12,005
	18,0	1,2520	12,033
	18,0	1,2529	12,042
	18,0	1,2500	12,036
Mittel	19,9	1,2497	12,025

Jodide.

Methyljodid.

Dieses Jodid, welches von Phosphorsäureanhydrid nicht angegriffen wird, wurde von demselben abdestillirt. Der Gebrauch dieses Anhydrids ist bei der Reinigung vieler Jodide nützlich, jedoch giebt es nur wenige, welche damit ohne Zersetzung destillirt werden können. Dasselbe wirkt nicht nur trocknend, sondern entfernt auch etwa vorhandenen Alkohol. Methyljodid, wie oben gereinigt, siedete bei 42,3° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 2{,}28517, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 2{,}25288.$

Diese Werthe stellen die höchste, bis jetzt für diese Substanz gefundene Dichte dar.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	8,0°	2,6359	9,016
	9,0	2,6369	9,026
	15,0	2,6084	9,008
	19,6	2,5947	9,005
	24,0	2,5844	9,037
	25,5	2,5607	8,973
	27,5	2,5600	8,996
	27,5	2,5639	9,010
Mittel	19,5	2,5556	9,009

Aethyljodid.

Mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, siedete diese Substanz bei 72,3°—72,5° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{4^0}{4^0} = 1{,}96527,\ d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}94332,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}92431.$$

Linnemann fand 1,9444 bei $14{,}5^0 = d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}9434$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,8°	2,2625	10,078
	13,8	2,2674	10,099
	13,8	2,2638	10,084
	15,0	2,2563	10,062
	15,5	2,2547	10,105
	16,0	2,2635	10,104
	25,0	2,2295	10,040
	25,0	2,2312	10,049
	25,0	2,2320	10,052
Mittel	18,1	2,2512	10,075

Propyljodid.

Diese Substanz wurde mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und mehrmals fractionirt. Sie siedete bei 102° bis 103° corr. und die Bestimmung des spec. Gewichts ergab:

$$d\frac{10^0}{10^0} = 1{,}76732,\ d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}75853.$$

Folgende sind die von anderen Beobachtern erhaltenen Zahlen, für dieselbe Temperatur umgerechnet:

Linnemann (Ann. Chem. Pharm. **160**, 240) $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}74896$,
Brühl (das. **203**, 15) „ = 1,75455,
Brown (Journ. Chem. Soc. **1877**, S. 22) „ = 1,7598.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	10,5°	2,0740	11,089
	10,5	2,0704	11,069
	15,3	2,0537	11,059
	15,5	2,0654	11,099
	15,5	2,0594	11,067
	16,5	2,0628	11,090
	16,5	2,0662	11,114
	20,0	2,0490	11,056
	26,0	2,0404	11,079
	27,0	2,0435	11,108
	27,0	2,0336	11,054
Mittel	18,1	2,0562	11,080

Isopropyljodid.

Dieser Körper (von Kahlbaum bezogen) wurde sorgfältig fractionirt, um Spuren Allyljodids zu entfernen, mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und nochmals fractionirt; er siedete bei 89°—89,5° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 1,71630$, $d\frac{25^0}{25^0} = 1,70049$.

In der Literatur finden sich darüber folgende Angaben:

Linnemann (Ann. Chem. Pharm. 161, 50) $d\frac{15^0}{15^0} = 1,7109$,
Brühl (das. 203, 15) „ $= 1,7142$,
Brown (Proc. Roy. Soc. 26, 245) „ $= 1,71640$,
„ $d\frac{25^0}{25^0} = 1,70047$.

Magnetische Rotation des Isopropyljodids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	23,0°	2,0098	11,162
	26,0	2,0221	11,189
	26,5	2,0091	11,174
	27,0	2,0108	11,186
	27,5	2,0104	11,178
	28,0	2,0121	11,206
Mittel	26,3	2,0124	11,182

Isobutyljodid.

Das durch Sättigung des Isobutylalkohols mit Jodwasserstoff dargestellte Produkt wurde successiv mit Wasser und

verdünntem Alkali gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 120° bis 121° (corr.). Um es vollkommen farblos zu erhalten, wurde es unter vermindertem Drucke (250 Mm.) fractionirt und siedete unter diesen Bedingungen bei 83°—83,25°. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}61385,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}60066.$$

Andere Forscher fanden:

Linnemann[1]) $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}6140$, Brühl[2]) $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}6150$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	25,0°	1,9086	12,187
	21,0	1,9141	12,183
	15,2	1,9265	12,204
	16,4	1,9275	12,224
Mittel	19,4	1,9192	12,199

Isoamyljodid.

Dieses Jodid, sorgfältigst fractionirt und getrocknet, siedete bei 148,25° corr. Bestimmungen seines specifischen Gewichts ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}51000,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}49811.$$

Mendelejew fand 1,5087 bei 15,8° = $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}5102$. Das Jodid hatte eine bleibende Rotation von + 1,92 für die *D*-Linie bei Anwendung einer 200 Mm. langen Schicht.

Magnetische Rotation des Isoamyljodids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	28,0°	1,7884	13,155
	18,0	1,8133	13,240
	18,0	1,8139	13,245
	18,0	1,8151	13,254
	16,2	1,7976	13,107
Mittel	19,6	1,8057	13,200

[1]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 240; **192**, 69.

[2]) Das. **203**, 21.

Secundäres Hexyljodid.

Diese, über Phosphorsäureanhydrid getrocknete und unter vermindertem Drucke mehrmals fractionirte Verbindung siedete bei 125,75°—126,5° (Quecksilberfaden im Dampf) bei 220 Mm. Druck.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 1,42694$, $d\frac{25^0}{25^0} = 1,41631$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	22,0°	1,7178	14,249
	22,0	1,7161	14,238
	25,0	1,7090	14,211
	25,0	1,7123	14,239
	25,5	1,7077	14,206
Mittel	23,9	1,7125	14,229

Octyljodid.

Dieses Jodid wurde durch Sättigung des Octylalkohols mit Jodwasserstoff dargestellt, das von der wässrigen Schicht getrennte Produkt mit Jodphosphor erhitzt und nach dem Waschen mit Wasser und verdünntem Alkali über Chlorcalcium getrocknet, mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und unter vermindertem Drucke (330 Mm.) fractionirt, wobei es bei 194° (Quecksilberfaden im Dampf) überdestillirte.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 1,34069$, $d\frac{25^0}{25^0} = 1,33163$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	19,2°	1,6242	16,200
	19,3	1,6253	16,213
	22,5	1,6194	16,187
	22,0	1,6194	16,187
Mittel	20,7	1,6221	16,197

Methylenjodid.

Dieses Jodid (von Kahlbaum bezogen) wurde mit Quecksilber geschüttelt, mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet

und mehrmals, unter vermindertem Drucke (330 Mm.), fractionirt; es wurde so als ein blassgelb gefärbtes Oel von 151° bis 153° Siedepunkt (Quecksilberfaden im Dampf) erhalten.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 3{,}28528$, $d\frac{25^0}{25^0} = 3{,}26555$.

Magnetische Rotation des Methylenjodids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	12,4°	4,1380	18,768
	13,0	4,1657	18,857
	13,4	4,1625	18,845
	17,0	4,1502	18,831
	17,0	4,1495	18,828
	17,0	4,1502	18,832
Mittel	15,0	4,1527	18,827

Alkohole.

Methylalkohol.

Zwei Präparate dieser Substanz wurden untersucht. Das erste wurde aus oxalsaurem Methyl, das andere aus Holzgeist dargestellt. Ueber schwefelsaurem Kupfer getrocknet, siedeten sie bei 65,8°—66° corr. Die specifischen Gewichte beider waren fast genau gleich.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}79726$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}78941$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	21,0°	0,7251	1,627
	23,5	0,7239	1,629
	24,5	0,7229	1,628
	16,8	0,7423	1,657
	16,3	0,7410	1,655
	16,5	0,7364	1,645
	16,5	0,7303	1,633
	17,0	0,7365	1,646
	17,0	0.7334	1,639
Mittel	18,7	0,7324	1,640

Aethylalkohol.

Mit schwefelsaurem Kupfer getrocknet, siedete dieser Alkohol bei 78,5°. Bestimmungen seines specifischen Gewichts ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}79503,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}78820.$$

Die Bestimmungen Regnault's, auf $d\frac{15^0}{15^0}$ umgerechnet, ergeben 0,79434.

Magnetische Rotation des Aethylalkohols:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	21,0°	0,8553	2,764
	21,9	0,8578	2,774
	23,5	0,8614	2,784
	13,0	0,8653	2,777
	13,4	0,8621	2,767
	13,8	0,8692	2,791
	14,0	0,8685	2,790
	14,0	0,8700	2,795
Mittel	16,8	0,8637	2,780

Propylalkohol.

Dieser Alkohol, zuerst über Bariumoxyd getrocknet, dann über Natrium destillirt, siedete bei 97,5°—98,5° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}80898,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}80271.$

Da diese Zahlen etwas höher liegen, als die anderer Beobachter, so wurde der Alkohol nochmals mit Natrium behandelt und destillirt. Dann siedete er bei 98° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}80894,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}80270.$$

Schliesslich wurde derselbe mehrere Wochen lang in Berührung mit schwefelsaurem Kupfer stehen gelassen und wiederum destillirt; und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}80883,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}80247.$$

Linnemann hat beobachtet: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}8066$ und Siedepunkt 97,4°. Die letzten von mir erhaltenen Werthe der Dichten wurden der Berechnung der folgenden für die magnetische Rotation erhaltenen Zahlen zu Grunde gelegt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	21,0°	0,9124	3,777
	14,0	0,9147	3,778
	14,0	0,9139	3,764
	14,0	0,9129	3,759
	14,0	0,9129	3,759
	15,4	0,9152	3,772
	15,4	0,9167	3,779
	15,8	0,9149	3,772
	16,2	0,9119	3,761
Mittel	15,6	0,9139	3,768

Isopropylalkohol.

Dieser Alkohol (von Kahlbaum bezogen) wurde durch Behandeln mit Aetzbaryt und nachherige mehrmalige Destillation über kleine Mengen Natrium getrocknet; er siedete bei 82,5°—83,5° corr. Specif. Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,79165, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,78497.$$

Um den Alkohol absolut trocken zu erhalten, wurde er mehrere Wochen über wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer stehen gelassen und nochmals destillirt. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,79136, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,78451.$$

Das von Brühl bestimmte spec. Gewicht, auf $d\frac{15^0}{15^0}$ berechnet, beträgt 0,7935. Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	25,0°	0,9387	3,987
	16,0	0,9583	4,039
	16,0	0,9561	4,030
	16,0	0,9559	4,029
	16,0	0,9564	4,031
	18,0	0,9506	4,014
	18,0	0,9502	4,012
	18,0	0,9502	4,012
Mittel	17,9	0,9520	4,019

Isobutylalkohol.

Käuflicher Isobutylalkohol wurde mit Natrium getrocknet, sorgfältig fractionirt und noch mehrere Wochen über schwefelsaurem Kupfer stehen gelassen; er siedete bei 107,6°—108,3° corr. Spec. Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}80692, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}80085.$$

Magnetische Rotation des Isobutylalkohols:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,0°	0,9622	4,909
	17,6	0,9680	4,945
	17,2	0,9656	4,931
	17,2	0,9682	4,944
	20,3	0,9673	4,951
Mittel	17,7	0,9663	4,936

Tertiärer Butylalkohol — Trimethylcarbinol.

Dieser (von Kahlbaum bezogene) Alkohol wurde langsam abgekühlt, bis der grösste Theil krystallinisch erstarrte; der noch flüssig gebliebene Antheil wurde dann abgesaugt, die Krystalle geschmolzen und nochmals derselben Procedur unterworfen. Dann wurde die krystallinische Masse wieder geschmolzen, mehrere Wochen über wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer stehen gelassen und destillirt. So gereinigt, siedete der Alkohol bei 81,5°—82° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}78356, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}77605.$$

Brühls Beobachtungen ergeben: $d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}7835.$

Magnetische Rotation des Trimethylcarbinols:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	23,5°	0,9808	5,137
	23,5	0,9827	5,148
	23,5	0,9804	5,137
	27,0	0,9758	5,128
	26,0	0,9754	5,133
	26,0	0,9707	5,096
	25,0	0,9727	5,102
	22,0	0,9743	5,097
	22,0	0,9783	5,118
Mittel	24,3	0,9768	5,122

Isoamylalkohol (activer).

Dieser Alkohol, aus gewöhnlichem Fuselöl durch mehrmaliges Fractioniren gewonnen, wurde mit Natrium getrocknet und siedete bei 130,5°—131,5° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,81499$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0,80947$.

Nach nochmaligem sorgfältigem Fractioniren ergab die mittlere Fraction folgende, mit den obigen nahe übereinstimmende Zahlen:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,81495,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,80911.$$

Aus Brühl's Zahlen ergiebt sich $d\frac{15^0}{15^0} = 0,8147$.

Die bleibende Rotation des obigen Produktes beträgt $-2,27$ ($t = 15^0$) für eine 200 Mm. lange Schicht. Die von Pedler beobachtete Rotation des reinsten activen Alkohols, welchen er erhalten konnte, betrug $-6,8^0$ für eine gleichlange Schicht. Der in Rede stehende Alkohol besteht daher aus circa 2 Theilen inaktiven und 1 Theile activen Alkohols.

Magnetische Rotation des Isoamylalkohols:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	25,25°	0,9890	5,940
	19,0	0,9860	5,930
	19,0	0,9911	5,960
	19,0	0,9926	5,968
	23,0	0,9855	5,946
	16,0	0,9880	5,932
	17,5	0,9841	5,916
	17,5	0,9847	5,920
	21,5	0,9875	5,951
	21,5	0,9896	5,964
Mittel	19,9	0,9888	5,943

Isoamylalkohol (inactiver).

Hrn. Prof. Frankland verdanke ich das Präparat, welches von Pedler bei dessen Untersuchung über diesen Gegenstand[1]) dargestellt war. An demselben Tage und in dem gleichen Apparate wie der active Alkohol destillirt, siedete der inactive bei 131,5° corr.

[1]) Journ. Chem. Soc. 21, 74.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}81353$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}80776$

(etwas niedrigere Zahlen als die der activen Verbindung). Das Produkt war beinahe, doch nicht absolut inactiv (Rotation = − 9′ für eine 200 Mm. lange Schicht).

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,0°	0,9919	5,965
	16,5	0,9916	5,965
	17,0	0,9898	5,956
	21,0	0,9887	5,968
	22,5	0,9835	5,942
Mittel	18,6	0,9891	5,959

Diese fünf Bestimmungen wurden zugleich mit den letzten fünf der für den aktiven Alkohol angegebenen Messungen gemacht. Der Unterschied kann zufällig sein, doch ist er gross genug, um es wünschenswerth erscheinen zu lassen, den reinen aktiven Alkohol zu untersuchen.

Tertiärer Amylalkohol — Dimethyläthylcarbinol.

Diese Substanz (von Kahlbaum bezogen) wurde über wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer getrocknet und fractionirt; sie siedete bei 101,5° — 102° corr. Specif. Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}81438, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}80689.$$

Dieser Alkohol erstarrt bei —20° zu einer krystallinischen Masse, die bei —12° wieder schmilzt.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,0°	0,9929	5,971
	17,0	0,9892	5,950
	21,5	0,9930	5,997
	23,0	0,9921	6,000
	23,0	0,9931	6,008
	17,5	0,9931	5,976
	17,5	0,9961	5,993
	17,5	0,9970	6,000
Mittel	19,2	0,9933	5,987

Heptylalkohol.

Derselbe wurde nach dem von Cross[1]) angegebenen Verfahren aus Oenanthol dargestellt. Das letztere, in Essigsäure gelöst, wurde während 10 Tagen successiv mit kleinen Mengen Natriumamalgam behandelt. Aus dem zur Reinigung des Alkohols benutzten Aetzkali konnte Oenanthsäure reichlich gewonnen werden. Der Alkohol siedete bei 175° bis 177° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,83076$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0,82523$.

Der von Cross angegebene Siedepunkt ist 175°, das umgerechnete specif. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,83055$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	11,0°	1,0162	7,862
	11,0	1,0181	7,877
	11,2	1,0184	7,842
	11,4	1,0115	7,830
	11,8	1,0154	7,861
	12,0	1,0145	7,855
	15,0	1,0112	7,844
	15,0	1,0110	7,842
	15,0	1,0108	7,841
Mittel	12,6	1,0135	7,850

Octylalkohol.

Dieser Alkohol, aus dem Heracleum spondylium dargestellt, wurde mehrmals fractionirt und der zwischen 195° bis 195,5° corr. siedende Antheil zur Untersuchung genommen. Specif. Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,83025, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,82517.$$

Da diese Dichte etwas niedriger ist, als die des aus reinem Oenanthol dargestellten Heptylalkohols, so wurde eine geringe Verunreinigung des Alkohols für möglich ge-

[1]) Journ. Chem. Soc. 32, 124 (1877).

halten. Um darüber sicher zu sein, wurde mittelst Essigsäureanhydrid sein Acetat dargestellt, und der daraus mit alkoholischem Kali erhaltene Alkohol destillirt; er siedete bei 195°—196° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}83007, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}82490.$$

Demnach ist das ursprüngliche Präparat ziemlich rein gewesen.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	21,5°	1,0227	8,935
	22,0	1,0199	8,913
	22,5	1,0154	8,877
	18,5	1,0165	8,864
	18,5	1,0159	8,859
	18,5	1,0146	8,848
	18,5	1,0165	8,864
Mittel	20,0	1,0174	8,880

Secundärer Octylalkohol.

Zwei Präparate dieses Körpers wurden untersucht. Das eine wurde mir von Prof. Schorlemmer überlassen, das andere von Kahlbaum bezogen. Von letzterem Präparate wurde der bei 179,5° corr. siedende Antheil zur Untersuchung verwendet. Specif. Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}82364, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}81781.$$

Die von Brühl angegebene Zahl ergibt $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}8236$.

Magnetische Rotation des secundären Octylalkohols:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,5°	1,0264	8,997
	13,5	1,0260	8,987
	13,5	1,0261	8,988
	13,5	1,0273	8,999
	14,0	1,0242	8,974
	10,3	1,0332	9,030
	10,3	1,0329	9,027
	10,3	1,0317	9,017
Mittel	12,4	1,0385	9,004

Aethyloxyd = Aethyläther.

Das angewandte Präparat wurde aus reinem Alkohol dargestellt und über Phosphorsäureanhydrid destillirt. Es siedete constant bei 34,6° corr. Specif. Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,72008, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,70991.$$

Magnetische Rotation des Aethyläthers:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	20,5°	0,8244	4,746
	20,5	0,8237	4,743
	20,5	0,8316	4,790
	22,5	0,8306	4,794
	22,5	0,8306	4,794
	18,3	0,8320	4,772
	18,3	0,8370	4,801
	18,3	0,8291	4,756
	18,3	0,8367	4,800
Mittel	20,0	0,8306	4,777

Isoamyloxyd = Isoamyläther.

Diese von Kahlbaum bezogene, mehrmals fractionirte Substanz siedete bei 172,5°—173° corr. und hatte folgendes spec. Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,78073, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,77408.$$

Dieses Oxyd war vollkommen inactiv.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	15,6°	0,9928	11,167
	15,6	0,9928	11,167
	15,5	0,9944	11,184
	15,5	0,9938	11,178
	16,0	0,9903	11,144
Mittel	15,6	0,9928	11,168

(Fortsetzung folgt.)

Einfluss der Temperatur auf den capillaren Randwinkel;

von

J. Traube.

Vor einigen Wochen erschien in Liebig's Annalen der Chemie ein Aufsatz von Hrn. P. Volkmann: Bemerkungen zu den Arbeiten des Hrn. R. Schiff etc.[1]), welcher leider in meiner vor Kurzem in diesem Journal veröffentlichten Abhandlung[2]) nicht mehr hat berücksichtigt werden können und die nächste Veranlassung zu dieser Arbeit gegeben hat.

Ich muss hier kurz die wesentlichsten Punkte der Arbeit Schiff's[3]) berühren, gegen welche Hr. Volkmann Einwand erhebt.

Hr. Schiff hat in einer zweischenkligen Capillarröhre die Capillaritätsconstanten von Wasser und einer sehr grossen Zahl organischer Flüssigkeiten sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch bei den Siedepunkten der Flüssigkeiten bestimmt. Diese Versuche sind mit der grössten Exactheit ausgeführt, namentlich auch — ich will dies hervorheben — ist die Reinigungsmethode des Hrn. Schiff derart, dass bei derselben nicht von einer mangelhaften Benetzung, wie dieselbe bei unreinen Röhren so oft auftritt, geredet werden kann.

Hr. Schiff hat nun auf Grund der Beobachtung, dass der Meniscus bei den von ihm untersuchten organischen Flüssigkeiten nicht, wie die Theorie es fordert, halbkugelförmig war, eine Correctionsformel für denselben aufgestellt, und in jedem Falle mit einem sehr feinen Kathetometer die Höhe des Meniscus bestimmt. Dabei ergab sich, dass bei allen organischen Flüssigkeiten die Meniscushöhe kleiner war als der Röhrenradius, und zwar, dass für dieselbe Flüssigkeit die Meniscushöhe beim Siedepunkte geringer war als bei Zimmertemperatur.

---

[1]) P. Volkmann, Ann. Chem. Pharm. 226, 96.
[2]) J. Traube, dies. Journ. [2] 30, 177.
[3]) R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 223, 49.

Nur in einem Falle, beim Wasser, giebt Hr. Schiff die Meniscushöhe nicht an, und ich habe Grund, mit Hrn. Volkmann anzunehmen, dass in diesem einen Falle der Meniscus — zwar nicht vollkommen, aber nahezu — eine Halbkugel war.

Hr. Schiff bemerkt zu seinen Beobachtungen[1]):

„Wenn auch für alle benetzenden Flüssigkeiten der Randwinkel gleich 0 ist, so ist deshalb doch nicht die Höhe des Meniscus stets gleich dem Radius, und der Meniscus wird nur in äusserst seltenen Fällen eine Halbkugel sein. Es ergiebt sich dies aufs evidenteste aus der Ueberlegung, dass bei ansteigender Temperatur die Curvatur des Meniscus stetig abnimmt, um bei der kritischen Temperatur gleich 0 zu werden, ohne dass jedoch die Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen als diejenige der Umgebung aufhörten, die Glaswände vollständig zu benetzen."

Hr. Schiff hat hier gewiss einige sehr interessante Versuche des französischen Forschers Wolf im Auge.

Dieser Physiker hat zunächst eine weite starke Glasröhre, in welcher eine einfache Capillare und etwas Aether eingeschlossen war, im Oelbade bis zur kritischen Temperatur erhitzt.[2]) Er fand, dass bei der kritischen Temperatur (190°—200°) die Steighöhe in der Capillare 0 und negativ wurde, und dementsprechend der Meniscus (in der breiten Röhre) eben und dann convex.

Später[3]) wurde dasselbe Experiment in etwas abgeänderter Form wiederholt, indem Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol und Naphta in einer engen geraden zugeschmolzenen Capillare bis zur kritischen Temperatur erhitzt wurden. Wolf beobachtete bei Steigerung der Temperatur eine allmähliche Abflachung des Meniscus, und schloss hieraus, dass der Meniscus nicht halbkugelförmig zu sein brauche.

Hr. Volkmann muss wohl diese Arbeit Wolf's nicht näher gekannt haben, sonst würde er gegenüber Schiff, in-

1) R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 223, 58.
2) C. Wolf, Compt. rend. 42, 968.
3) C. Wolf, Pogg. Ann. 102, 571.

sofern derselbe von einer „stetigen Abnahme der Curvatur des Meniscus“ spricht, nicht den Einwand erhoben haben:

„Mit steigender Temperatur nimmt nicht allein die Capillaritätsconstante, sondern auch der Randwinkel ab; benetzende Flüssigkeiten werden —> von einer gewissen Temperatur an <— aufhören zu benetzen.“

Hr. Volkmann[1]) hält aus diesem Grunde Capillaritätsbeobachtungen beim Siedepnnkte der Flüssigkeiten für unzulässig. Er hebt hervor, dass bei benetzenden Flüssigkeiten der Meniscus in engen Capillarröhren in erster Annäherung eine Halbkugelfläche sei, und dass daher Hr. Schiff, wenn er stets zu geringe Meniscushöhen beobachtet, niemals völlige Benetzung erreicht habe, und deshalb stets endliche Randwinkel in Rechnung ziehen müsse.

Während demnach Hr. Volkmann die von Schiff beim Siedepunkte der Flüssigkeiten beobachteten flachen Meniscen auf die hohe Temperatur zurückführt, weiss derselbe die Thatsache, dass Hr. Schiff auch bei gewöhnlicher Temperatur (mit Ausnahme des Wassers) stets zu kleine Menisken beobachtet, nur zu erklären, indem er Hrn. Schiff auf die grosse Reibung aufmerksam macht, welche die Flüssigkeiten an der Wand erfahren, und bemerkt, „dass es experimentell ausserordentlich schwierig ist, die gleichen Umstände, welche die Capillaritätstheorie voraussetzt, und welche vor Allem in einer völligen Gleichheit der Oberfläche des festen Körpers bestehen, herzustellen.“

Die Bemerkung des Hrn. Schiff, dass er viele seiner Beobachtungen häufig „in längeren Zeitintervallen oft mit Präparaten verschiedener Herkunft“ stets mit gleichem Erfolge wiederholt, glaubt Hr. Volkmann zurückweisen zu können, indem er eben auf Grund jener experimentellen Schwierigkeiten, Reibung etc., es für möglich hält, „dass bei kleinen Randwinkeln eine Identität wiederholt beobachteter Steighöhen im Schiff'schen Sinne wohl möglich sei“. Er bezeichnet daher die von Schiff beobachteten Meniscushöhen bez. Randwinkel nur als „zufällige Werthe“ und glaubt,

---

[1]) J. Volkmann, Ann. Chem. Pharm. 226, 100.

dass Schiff, wenn derselbe in den Fällen, wo er grössere Randwinkel beobachtete, die Beobachtung an verschiedenen Tagen mit verschiedener Füllung wiederholt hätte, sehr abweichende Steighöhen gefunden haben würde.

Hätte Hr. Volkmann einige der Beobachtungen Schiff's mit organischen Flüssigkeiten wiederholt, so würde er gefunden haben, dass die Beobachtungen Schiff's in jedem dieser Punkte richtig waren.

Weder eine andere Methode der Reinigung, noch eine Anwendung derartig breiter Capillaren, wie sie Hr. Volkmann anwendet, um die Reibung zu vermeiden, wird an dem Umstande etwas ändern, dass bei sämmtlichen von Hrn. Schiff untersuchten Flüssigkeiten nicht nur beim Siedepunkte, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur die Meniscushöhen geringer sind als die Röhrenradien und daher — Hrn. Volkmann gemäss — die Randwinkel endlich.

Ich habe mit den verschiedensten organischen Flüssigkeiten in Röhren der verschiedensten Weite bei Zimmertemperatur die Meniscushöhen beobachtet und stets die Meniscushöhe kleiner als den Radius gefunden. Ich habe denselben Versuch in derselben Capillare zu den verschiedensten Zeiten wiederholt und fand stets gleiche Steighöhe und sehr angenähert gleiche Meniscushöhe. Von „zufälligen Werthen" kann daher hier wohl nicht die Rede sein.

Ferner habe ich, um den Einfluss der Temperatur auf die Meniscushöhe und den Randwinkel kennen zu lernen, die Versuche Wolf's in einer einwurfsfreieren, sowie auch quantitative Messungen zulassenden Form wiederholt.

In einem mit Thermometer versehenen und in einem grösseren Tubus befindlichen Paraffin- bez. Schwefelsäurebade wurden Röhren von oben gezeichneter Form, welche mit Aether, Methyl- und Aethylalkohol theilweise gefüllt waren, allmählich bis über die kritische Temperatur hinaus erhitzt.

Die Röhren waren aus stärkstem Glase angefertigt und bestanden aus einer zweischenkligen Capillare von in beiden Schenkeln verschiedener Weite. Die Röhren communicirten in Folge des am oberen Ende angebrachten Querstücks.

Beim Erhitzen dieser Röhren zeigte sich, dass die Curvatur des Meniscus in beiden Schenkeln in der That ganz allmählich abnahm, wie die folgenden mit einem Kathetometerfernrohr an den breiten Schenkeln abgelesenen Menisushöhen f für die Temperaturen t^0 auf das evidenteste erweisen werden.

	Aethyläther	Methylalkohol[1]	Aethylalkohol	Wasser
	$R = 1{,}885$ Mm.	$R = 1{,}785$ Mm.	$R = 1{,}810$ Mm.	$R = 1{,}720$ Mm.
t	f	f	f	f
	Mm.	Mm.	Mm.	Mm.
10°	1,19	1,20	1,31	1,45
60°	1,14	1,20	1,18	
100°	1,02	1,02	1,06	
140°	0,82	0,86	0,95	
160°	0,63	0,75	0,90	
180°	0,50	0,67	0,85	
196°	kritische Temp.	—	—	
200°	—	0,49	0,63	
220°	—	—	0,40	
238°	—	0,30	kritische Temp.	
255°	—	kritische Temp.	—	

Die veröffentlichten Werthe sind Mittelwerthe aus einer grossen Zahl von Beobachtungen. Der Maximal-Beobachtungsfehler kann 0,10 Mm. nicht übersteigen. Eine grössere Genauigkeit war nicht zu erreichen, da am Kathetometer selbst nicht abgelesen werden konnte wegen der steten durch Temperaturschwankungen hervorgerufenen Verschiebungen des Meniscus. Es wurde daher am Bade zu beiden Seiten des Meniscus in unmittelbarer Nähe eine Millimeterscala angebracht, welche obige Genauigkeit im Ablesen zuliess. Der Meniscus im engen Schenkel ($r = 0{,}4$ Mm.) zeigte, wie schon erwähnt, dieselbe allmähliche Abflachung; doch mussten genauere Messungen unterbleiben, da die Schwankungen der

[1]) Der angewandte Methylalkohol enthielt geringe Mengen von Aceton; diesem Umstande dürfte es zuzuschreiben sein, dass seine kritische Temperatur höher lag als diejenige des Aethylalkohols.

Flüssigkeit hier zu stark waren. Bei den kritischen Temperaturen wird, wie Wolf schon beobachtete, der Meniscus vollständig eben und schliesslich stark convex. Die Steighöhe ist dem entsprechend im engen Schenkel gleich und tiefer wie im weiten.

Auch bei niedrigen Temperaturen, welche durch Mischungen von Aether und fester Kohlensäure hergestellt wurden, sind Versuche gemacht worden. Doch zeigten bei etwa -50^{0} die Menisken von Aether, Methyl- und Aethylalkohol noch nahezu dieselben Höhen wie bei $+10^{0}$. Es bestand höchstens eine Differenz von 0,1 bis 0,2 Mm. Versuche bei noch niedrigeren Temperaturen mussten leider unterbleiben, da diejenigen Mischungen von Aether und Kohlensäure, mit welchen man solche erzielen kann, zu undurchsichtig sind, um Beobachtungen zuzulassen.

Ich gehe zu den Folgerungen aus meinen Versuchen über:

Hr. Volkmann sagt: „Benetzende Flüssigkeiten werden von einer gewissen Temperatur an aufhören zu benetzen.“ Wenn allerdings das Wort „benetzen“ so definirt wird, wie es von Hrn. Volkmann und den meisten anderen Forschern, welche auf capillarem Gebiete thätig waren, geschehen ist, so muss eine allmähliche Einwirkung der Temperatur auf die Curvatur des Meniscus im höchsten Grade räthselhaft erscheinen.

Die Theorie sagt: Für Flüssigkeiten, welche die Wand vollkommen benetzen, ist der Winkel ϑ (Randwinkel) gleich 0^{0}. Denn bei einer solchen Flüssigkeit haftet die letzte Flüssigkeitsschicht fest an der Wand, das letzte Flüssigkeitselement ist somit der Wand parallel.“[1]) Auf diesem Standpunkte steht Hr. Volkmann, indem er sagt:

„Benetzende Flüssigkeiten werden dadurch definirt, dass für sie der Randwinkel 0^{0}, dass für sie also in engen Röhren der Meniscus eine Halbkugel ist.“

Will man bei dieser auf die Hypothese der Wandschicht gestützten Definition bleiben, so ist man gezwungen,

[1]) Siehe Poisson, Nouvelle Théorie de l'action capillaire 1831, S. 105; ferner Hagen, Pogg. Ann. 67, 26, u. Frankenheim, das. 37, 409.

um die allmähliche Einwirkung der Temperatur auf die Curvatur des Meniscus zu verstehen, sich auf den von Hrn. Schiff bezeichneten und von Hrn. Volkmann bestrittenen Standpunkt zu stellen: „wenn auch für alle benetzenden Flüssigkeiten der Randwinkel gleich 0° ist, so ist deshalb doch nicht der Meniscus stets gleich dem Radius, und der Meniscus wird nur in äusserst seltenen Fällen eine Halbkugel sein".

Dieser Satz ist aber sehr unwahrscheinlich.

Die Meniscusoberflächen der organischen Flüssigkeiten haben bei gewöhnlichen als auch höheren Temperaturen selbst in Röhren von 1,8 Mm. Radius die Form eines Kugelsegments. Von einer stärkeren Krümmung nach dem Rande zu ist nichts zu beobachten, vielmehr ist deutlich wahrzunehmen, dass die inneren Flüssigkeitsschichten einen scharfen, endlichen Winkel mit der Wand bezw. Wandschicht bilden.

Wir müssen uns daher für das Wort „Benetzung" nach einer Definition umsehen, welche den Thatsachen besser entspricht wie diejenige des Hrn. Volkmann. Ich stelle mich auf den Standpunkt, den Hr. Mousson andeutet, wenn er in seinem Lehrbuche der Physik Seite 289 bemerkt, dass die oben erwähnten Versuche Wolf's — „der anscheinend guten Benetzung ungeachtet auf die Entstehung eines veränderlichen Randwinkels hindeuten". Daher nenne ich eine Flüssigkeit dann benetzend, wenn ihre Adhäsion zu der Wandung grösser ist wie ihre Cohäsion, demnach der Meniscus concav, uud ich glaube auf Grund der Versuche Wolf's, Schiff's und der meinigen den Satz aussprechen zu dürfen:

Es giebt für jede Flüssigkeit nur eine einzige von der Natur der Flüssigkeit und der Wand abhängende Temperatur, bei welcher der Meniscus eine Halbkugel ist, oberhalb welcher der Randwinkel endlich ist und stetig wächst.

Dieser Satz ist schon von Wolf in seinen bereits citirten Arbeiten angedeutet worden. Hätte derselbe gewusst, dass der Meniscus für organische Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur flacher ist wie für Wasser, so würde

wohl schon Wolf diesen Satz klarer ausgesprochen haben. Indem dieser Forscher den Einfluss der Adhäsion auf die Capillaritätsconstanten vermuthet, erwähnt er eine Arbeit von Link[1]), welche unseren Gegenstand so nahe berührt, dass ein näheres Eingehen auf dieselbe erforderlich sein dürfte.

Link hat das Aufsteigen verschiedener Flüssigkeiten, namentlich von Wasser, Alkohol und Aether, zwischen parallelen Platten aus Kupfer, Zink und Glas beobachtet.[2])

Er findet bei gleichen Plattenabständen von 0,4 Pariser Linien folgende Steighöhenwerthe h:

	Glasplatten h	Kupferplatten h	Zinkplatten h
Wasser	12,5 Lin.	13 Lin.	13,0 Lin.
Alkohol, 0,835 spec. Gew.	8,0 „	10 „	9,5 „
Aether, 0,755 „ „	7,0 „	10 „	8,5 „

Link schliesst hieraus, dass für Wasser die Substanz der Wandung ohne Einfluss auf die Steighöhen ist, denn der etwas geringere Werth für Glasplatten liegt im Bereich der Fehlergrenzen. Dagegen sind für Alkohol und Aether die Differenzen der Steighöhen zu gross, als dass sie nach Link ausschliesslich auf Fehlerquellen zurückgeführt werden könnten.

Das Ergebniss dieser Versuche erschien mir a priori sehr wohl möglich und im besten Einklang stehend mit den im Vergleich zum Wasser flacheren Menisken von Alkohol und Aether.

Die Arbeit Link's macht jedoch einen nicht gerade exact wissenschaftlichen Eindruck. Insbesondere ist die Reinigungsmethode (mittelst starkem kaustischem Kali und conc. Schwefelsäure) derart, dass bei derselben unmöglich vollkommene Benetzung erzielt werden konnte, wie auch das Verhältniss der angegebenen Steighöhen von Wasser, Alkohol und Aether, welches durchaus falsch ist, beweist.

Es erschien mir daher angezeigt, die Versuche Link's zu wiederholen, zumal die in späterer Zeit mit Platten aus

[1]) F. Link, Pogg. Ann. 31, 593.

[2]) Die Versuche mit anderen Substanzen: Salzsäure, Salpetersäure, Kali etc. sind werthlos, da jene Substanzen die Wände angreifen und dadurch die Benetzung gefährden.

verschiedenem Material angestellten Versuche sich nur auf Wasser beziehen.

Bei den grossen experimentellen Schwierigkeiten, welche dem Arbeiten mit parallelen Platten eigen sind, dürfte es nicht überflüssig sein, wenn ich kurz das wesentlichste über die Vorbereitung der Platten erwähne.

Gut polirte, vollständig ebene Kupfer-, Messing wie auch Glasplatten wurden nach völliger Reinigung genau in der Weise durch Kupferdrähte und Schrauben möglichst locker verbunden, wie dies Dessains in Pogg. Ann. d. Phys. Bd. 101. S. 601 angiebt. Die Platten waren 3—4 Mm. dick und hatten 8—9 Cm. Seitenlänge. Die Reinigung geschah sehr sorgfältig mittelst Wasser, Alkohol und reinem Aether. Dass hierdurch eine vollständige Benetzung erzielt wurde, bewies schon die nahezu oder völlig ebene und bei mehrfachen Versuchen constant bleibende Oberfläche der zwischen den Platten aufgestiegenen Flüssigkeitssäule. Jene erstere Beobachtung der ebenen Oberfläche diente auch als Kriterium der Parallelität der Platten. Der zwischen den Platten eingelegte gereinigte Kupferdraht zeigte unter dem Mikrometer als grössten und kleinsten Durchmesser $d = 0,7027$ und $d = 0,6923$, im Durchschnitt demnach 0,6975 Mm. Da durch wiederholtes Loslösen und Festschrauben der Platten sehr leicht eine Aenderung im Abstande eintreten konnte, so wurden die Platten zu den folgenden Versuchen stets verbunden gehalten, und in dem zwischen den Versuchen liegenden Zeitraume in verticaler Lage in Wasser, Alkohol und Aether aufbewahrt. Nach jeder einzelnen Beobachtung wurden die Plattenpaare in die betreffende Flüssigkeit wieder eingesenkt; auch fanden die einzelnen Beobachtungen theilweise in grossen Zeitintervallen statt. Abgelesen wurde mit einem Fadenkreuzfernrohr an einer Millimeterscala, welche hart am Spalte der Platten an einem auf Stellschrauben beweglichen Stative befestigt war, und am unteren Ende in eine Spitze endigte, die genau auf die Flüssigkeitsoberfläche eingestellt wurde.

In Folgendem veröffentliche ich die Ergebnisse meiner

Versuche. *h* bezeichnet die Steighöhe. Die Temperatur betrug 11°.

Wasser.

Kupferplatten, *h*	20,8; 20,8; 21,5; 21,5; 21,5; 21; 20,7; 21,1; 21,0.
Messingplatten, *h*	21,0; 20,8; 20,5; 20,8; 20,6; 20,9; 21,1; 21,0.
Glasplatten, *h*	20,0; 19,5; 19,5; 20,0; 20,0; 19,3; 19,7; 19,6; 19,2.

Aethylalkohol (spec. Gew. 0,7945 bei 20°).

Kupferplatten, *h*	8,5; 8,4; 8,3; 8,4.
Messingplatten, *h*	8,4; 8,5; 8,4; 8,5.
Glasplatten, *h*	7,8; 7,9; 7,7; 7,7; 7,8.

Aethyläther (wasserhaltig).

Kupferplatten, *h*	7,2; 7,3; 7,1; 7,4.
Messingplatten, *h*	7,4; 7,5; 7,5; 7,5; 7,4.
Glasplatten, *h*	7,0; 7,0; 7,1; 7,0; 7,1.

Wie man sieht, fand ich die Versuche Link's nicht bestätigt. Die geringen Abweichungen liegen im Bereich der Fehlergrenzen. Wenn die Werthe für Glasplatten etwas niedriger sind, als für Messing- und Kupferplatten, so lag dies sehr wahrscheinlich an dem nicht völlig gleichem Abstande der Plattenpaare, welcher mit Kupferdraht ausserordentlich schwer zu erzielen ist. Die Versuche mit Wasser wurden sowohl vor denjenigen mit Alkohol und Aether ausgeführt, als auch nach diesen Versuchen. Es ergab sich dabei, dass die Platten ihren Abstand nahezu vollkommen bewahrt hatten.

Darf aus diesen Versuchen geschlossen werden, dass die Adhäsion ohne Einfluss ist auf die Steighöhen?

Ein solcher Schluss ist mit Unrecht wiederholt gezogen worden, indem die Endlichkeit des Randwinkels und der Einfluss der Temperatur unbeachtet blieb.[1]) Man vergass die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass der Einfluss der Adhäsionsverschiedenheit im Verhältniss zu dem Einfluss der Temperatur, bez. der mit der Temperatur stark veränderlichen Cohäsion so gering sein könne, dass die durch die verschiedene Adhäsion bedingten Differenzen der Steighöhen noch innerhalb der Fehlergrenze der Untersuchungsmethode lagen. Mit anderen Worten, es war auf Grund der Er-

---

[1]) Hagen, Pogg. Ann. **67**, 31, und Frankenheim, das. **37**, 409.

gebnisse obiger Versuche vorauszusehen, dass zwischen Kupfer-, Messing- und Glasplatten der Randwinkel derselben Flüssigkeit bei derselben Temperatur gleich oder nahezu gleich gross war. Messungen der Meniscushöhen, welche mit einigen Flüssigkeiten zwischen den im Abstande = 3,175 mm verbundenen drei Plattenpaaren angestellt wurden, bestätigten meine obige Annahme. Der etwas weitere Abstand wurde gewählt, um bequemer beobachten zu können; derselbe wurde nicht durch Kupferdraht, sondern durch Glas hergestellt.

In Folgendem veröffentliche ich die von mir bei einer Temperatur von 12° gefundenen Meniscushöhen f in Millimetern und die aus denselben berechneten Durchschnittswerthe f_1.

	Wasser. $r = 1,588$ Mm.	
Kupferplatten, f	1,4; 1,5; 1,4; 1,3.	$f_1 = 1,40$
Messingplatten, f	1,25; 1,2; 1,2; 1,25.	$f_1 = 1,22$
Glasplatten, f	1,3; 1,3; 1,3.	$f_1 = 1,30$
	Aethylalkohol.	
Kupferplatten, f	1,2; 1,2; 1,1; 1,15.	$f_1 = 1,16$
Messingplatten, f	1,2; 1,15; 1,15; 1,2.	$f_1 = 1,17$
Glasplatten, f	1,2; 1,1; 1,1; 1,15; 1,15.	$f_1 = 1,14$
	Aethyläther.	
Kupferplatten, f	1,1; 1,1; 1,2; 1,1; 1,1.	$f_1 = 1,12$
Messingplatten, f	1,2; 1,1; 1,1; 1,05; 1,05; 1,1.	$f_1 = 1,10$
Glasplatten, f	1,1; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0.	$f_1 = 1,01$
	Benzol.	
Kupferplatten, f	1,1; 1,1; 1,1; 1,1.	$f_1 = 1,10$
Messingplatten, f	1,1; 1,1; 1,1; 1,1.	$f_1 = 1,10$
Glasplatten, f	1,1; 1,05; 1,05; 1,0; 1,0.	$f_1 = 1,04$

Diese Versuche zeigen, dass man nicht berechtigt ist, aus der Beobachtung gleicher Steighöhen zwischen Platten aus verschiedenem Material auf die Unabhängigkeit der Capillaritätsconstanten von der Adhäsion zu schliessen; sie stehen im besten Einklange mit obigem — S. 520 — von mir ausgesprochenen Satze.

Jener auf empirischem Wege erlangte Satz ist sehr wohl vereinbar mit der Theorie; auch lässt er die Annahme einer Wandschicht ebenso wohl zu. Nur muss man, wie schon

Wilhelmy[1]) aus seinen Versuchen gefolgert hat, die letzte an der Wand haftende Flüssigkeit als Wand betrachten und den Winkel als Randwinkel, unter welchem sich die capillare Oberfläche der Wandschicht anschliesst. Dieser Winkel muss je nach der Verdichtung und Stärke der Wandschicht verschieden sein.

Welcher Art die Curve ist, die der Meniscus unterhalb jener Temperatur bildet, bei welcher derselbe eine Halbkugel ist, war experimentell nicht feststellbar; es ist daher immerhin fraglich, ob unterhalb jener Temperatur der Randwinkel gleich 0° ist. Dass jene namentlich von der Cohäsion der Flüssigkeit, aber auch ihrer Adhäsion zur festen Wand abhängige Temperatur bei engen Röhren von der Röhrenweite unbeeinflusst wird, ist sehr wahrscheinlich. Wenigstens fordert die Theorie die Constanz des Randwinkels. Die diesem Satze widersprechenden Beobachtungen Hrn. Schiff's dürften doch wohl auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden können, zumal die Messung der Meniscushöhen, wie schon Hr. Volkmann hervorhebt, in sehr engen Röhren ein zu ungünstiges Beobachtungsobject ist.

Schliesslich seien noch einige sich an obigen Satz anknüpfende Folgerungen hervorgehoben, welche sich auf die Anwendbarkeit der Methode der Steighöhen beziehen.

Zunächst ist einzusehen, dass eine irgend genauere Feststellung der Cohäsion durch Beobachtung der Steighöhen — bei gleicher Temperatur — vorläufig unmöglich ist. Namentlich sind die bisher für organische Flüssigkeiten, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur berechneten Cohäsionsgrössen von sehr fraglicher Zuverlässigkeit, da hier die Randwinkel meist sehr bedeutend zu sein scheinen. Die Meniscushöhen sind zu wenig genau messbar, als dass hierdurch auch nur angenähert an die Bestimmung der Randwinkel zu denken wäre, wie schon Poisson hervorhebt. Relativ genauer dürften die für Wasser und wässrige Lösungen von Salzen (und anderer festen, bez. zähflüssigen Stoffe) verschiedentlich berechneten Cohäsionswerthe α sein; jedenfalls sind hier die Randwinkel geringer als

1) Wilhelmy, Pogg. Ann. 119.

für die meisten organischen Flüssigkeiten. Immerhin wäre es aber nicht unmöglich, dass auch hier die Randwinkel jene bedeutende Grösse erreichen, welche für dieselben Quincke[1]) berechnet hat aus dem Verhältnisse der nach der Methode der Luftblasen, sowie der Steighöhen berechneten Cohäsionswerthe α. In meiner letzten Arbeit, bei deren Abfassung ich den Einfluss der Temperatur auf den Randwinkel noch nicht berücksichtigt hatte, nahm ich mit Hrn. Volkmann an, dass jene Abweichungen in den auf verschiedenen Wegen bestimmten Werthen α sich aus Fehlerquellen der Methode der Luftblasen erklären könnten.

Eine Anwendung der Methode der Steighöhen zur Berechnung der relativen Cohäsionswerthe wird am ehesten möglich sein, wenn man, wie Schiff dies schon vorschlägt, bei Temperaturen vergleicht, welche sich in proportionalen Abständen von den kritischen Temperaturen befinden; es ist anzunehmen, dass bei solchen Temperaturen die Randwinkel nahezu gleich sind. Freilich ist nicht zu verkennen, dass ein derartiger Vergleich mit grössten experimentellen Schwierigkeiten verknüpft ist, und es erscheint daher die Methode der Steighöhen von vorläufig recht untergeordnetem Werthe. Die auf Grund dieser Methode gefundenen Gesetzmässigkeiten werden allerdings mehr oder weniger bestehen bleiben, da die durch Vernachlässigung des Randwinkels entstandenen Fehler stets in demselben Sinne erfolgt sein müssen. Dies gilt namentlich auch für die von Schiff beim Siedepunkt der Flüssigkeiten gefundenen wichtigen Gesetzmässigkeiten.

Für eine Vernachlässigung der Adhäsion liegt aber nicht ein einziger Grund vor. Die bekannten Adhäsionsplattenversuche Gay-Lussac's[2]), wie auch analoge Versuche von

[1]) Quincke, Pogg. Ann. **160**, 560.

[2]) In Bezug auf die Versuche Gay-Lussac's (Laplace Mécanique céleste T. X, Suppl. II) gilt dasselbe, was ich weiter oben S. 524 über die Versuche mit verticalen Platten aus verschiedenem Material gesagt habe. Auch hier darf der von Poisson mit ω bezeichnete Winkel nicht vernachlässigt werden. Der Umstand, dass Gay-Lussac zum Heben von gleich grossen Metall- und Glasscheiben gleicher Gewichte bedurfte, erklärt sich leicht durch die Annahme, dass ω in all

Oerstedt[1]) besagen nichts; wohl aber dürften andererseits die Versuche Wilhelmy's, Guthrie's[2]) und namentlich auch die vielen Quincke'schen Versuche[3]), nähere Berücksichtigung verdienen.

Der auffallende Umstand, dass die durch die Capillaritätsbeobachtungen berechneten Cohäsionswerthe unzweifelhaft in keiner einfachen Beziehung stehen zu den nach dem Poisseuille-, bez. Coulomb'schen Verfahren berechneten Werthen der Zähigkeit, obwohl eine nahe Parallelität erwartet werden dürfte, ist vielleicht, wenigstens theilweise auf die Vernachlässigung des Einflusses der Adhäsion bei der Methode der Steighöhen zurückzuführen.

Bonn, Laboratorium des Hrn. Prof. Freytag.

Apparate für chemische Laboratorien;

von

D. Joh. Walter.

(Fortsetzung.)

Galvanische Elemente.

Für die gewöhnlichen Verwendungen hat man in der Form der Tauchbatterien ein so bequemes Hülfsmittel, dass es fast als überflüssig erscheint, eine andere Batterieanordnung zu skizziren; trotzdem glaube ich dadurch manchem Leser einen Dienst zu erweisen, denn, einmal bildet die Anschaffung einer grösseren Tauchbatterie eine erhebliche Ausgabe, während in allen älteren Laboratorien gewöhnlich eine grössere Anzahl von Bunsenelementen vorhanden ist, und zweitens kann man mit einer Tauchbatterie nicht einige Stunden gleichmässig fortarbeiten. Die Unbequemlichkeit

---

diesen Fällen nicht gleich π, wohl aber nahezu gleich gross war. Siehe hierüber Poisson, Nouv. théor. de l'action capill. S. 226 u. f.

1) Oerstedt, Pogg. Ann. 53, 614.

2) Guthrie, Proceed. Roy. Soc. Lond. 13.

3) Siehe hierüber die zusammenfassende Darstellung in Wüllner's Lehrb. der Physik 7. Aufl., S. 338 u. f., insbesondere auch Quincke, Wiedem. Ann. 2, 145.

einer Bunsenbatterie besteht nur in der lästigen Operation des Füllens und besonders des Entleerens. Um nun diese Manipulationen auf eine ebenso einfache als saubere Art ausführen zu können, habe ich für meine Batterie die auf Tafel III Figur 1 abgebildete Einrichtung getroffen. Die Kohlenprismen wurden mit den oberen Enden etwa 2 Cm. tief in sehr heisses Paraffin getaucht, erkalten gelassen und platt gefeilt; besser ist es noch, dieselben eben etwa 15—20 Mm. breit galvanisch zu verkupfern, dann 25 Mm. tief in heisses Paraffin zu tauchen, abtropfen und erkalten zu lassen, das überschüssige Paraffin abzukratzen und nun das Knpfer, welches auf der porösen Kohle ausserordentlich fest haftet, glatt zu feilen und eben zu schleifen. Die Zinkcylinder werden möglichst gut amalgamirt und die Batterie in der gewöhnlichen Weise zusammengesetzt. Die Säuren befinden sich in den Standflaschen, welche auf einem über der Batterie angebrachten Brette stehen. Statt der Salpetersäure verwendete ich früher die von Bunsen, später die von Trouvé[1]) angegebene concentrirtere Chromsäurelösung.

Da ich auch mit dieser letzteren keine, der Salpetersäure ähnliche constante Wirkung erzielen konnte, so stellte ich eine Reihe von Versuchen an, um einen vollständigeren Ersatz der Salpetersäure in den Bunsen'schen Elementen zu finden, da das Arbeiten mit dieser recht unangenehm ist. Durch weitere Concentration der Chromsäurelösung ist es mir möglich gewesen, dieses Ziel zu erreichen. Bei Verwendung von doppelt-chromsaurem Kali ist man mit den Trouvé'schen Mengenverhältnissen schon an der Grenze der Löslichkeit angelangt; man muss also, um noch weiter gehen zu können, zu Chromsäure oder einem anderen chromsauren Salze greifen. Erstere ist zu theuer, hingegen eignet sich das doppelt-chromsaure Natron, welches jetzt in schönen Krystallen in den Handel gebracht wird, sehr gut. Da dieses Salz als Ersatz des bis daher verwendeten doppel-chrom-

[1]) Compt. rend. 96, 787. Obgleich Trouvé angiebt, dieselbe scheide keine Krystalle aus, so kann man doch eine solche Ausscheidung bei Temperaturen unter 10° beobachten. Es scheint dies durch die Chromsäure gelb gefärbtes, schwefelsaures Kali zu sein.

sauren Kali für die Zwecke der Färberei etc. Verwendung findet, so wird bei demselben der Chromsäuregehalt gleich dem Kalisalze garantirt und gestellt, damit sich dasselbe schneller einbürgern soll. Nun aber ist das Moleculargewicht des wasserfreien Natronsalzes = 263, jenes des Kalisalzes = 295; letzteres enthält zudem noch etwa 5 % Verunreinigungen. Um nun den Chromsäuregehalt des Natronsalzes auf den des gewöhnlichen Kalisalzes herunter zu drücken, verfahren einige Fabrikanten in der Weise, dass sie der Lösung schwefelsaures Natron oder auch Kochsalz in bestimmter Menge zusetzen und zur Trockne verdampfen; andere Fabrikanten hingegen stellen die wasserhaltigen Krystalle $Na_2Cr_2O_7 + 2$ aq her, welche mit ihrem Moleculargewicht von 299 dem Kalisalze entsprechen. Ich hebe diese Verhältnisse darum hervor, da sich nur diese Krystalle gut für den verlangten Zweck eignen; das mit Kochsalz abgeschwächte Produkt entwickelt sowohl beim Ansetzen, als auch während des Gebrauches Chlor, sodass man gegen die Salpetersäure keinen Vortheil hätte, denn ein Geruch ist so lästig wie der andere. Zudem scheiden die Lösungen, welche mit diesem, unnöthige Natronsalze enthaltenden Bichromat bereitet sind, leichter Krystalle aus.

In der Schwefelsäuremenge bin ich gegen Trouvé heruntergegangen, da ich meine Lösung nur für die Verwendung am Kohlepol in Diphragmaelementen, nicht wie jener für Zink und Kohle in der gleichen Flüssigkeit bestimmte, dabei also die Bildung von Zinksulfat nicht in Betracht kommt.

Ich gebe hier einen Auszug der angestellten Versuche:

	Mit Kaliumbichromat		Mit Natriumbichromat	
	Bunsen	Trouvé	A.	B.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Bichromat	153	150	150	150
Schwefelsäure	302	450	250	250
Wasser	1840	1000	250	350
geben Lösung in Grm.	2290	1600	650	750
geben Lösung in Ccm.	2000	1260	425	525

Der Vergleich wurde durch Messung der Menge des in 5 Minuten gebildeten Knallgases geführt, wozu immer

dieselben zwei kleinen hintereinander geschalteten Bunsenelemente gebraucht wurden. Der Zinkcylinder war stets gut amalgamirt und stand in Wasser mit 10 % Schwefelsäure. Das Aufhören der Wirkung hatte nicht seinen Grund in dem Verbrauch dieser Säure, denn wenn auch dieselbe durch frische ersetzt wurde, trat nur eine geringe, bald vorübergehende Verstärkung des Gesammteffektes ein. In das Diaphragma, zum Kohlepol, wurden je 75 Ccm. der zu untersuchenden Depolarisationsflüssigkeit gegeben. Vor jedem Versuche wurde Kohle und Diaphragma stets gut gewaschen und getrocknet. Das für diese Messungen verwendete Voltameter werde ich weiter unten beschreiben. Die Zahlen sind erhalten, ohne dass der Strom vor der Messung unterbrochen oder umgeschaltet wurde[1]; bei den in der nachfolgenden Tabelle verzeichneten Doppelzahlen giebt die obere, grössere, stets die Zeit an, welche von dem Ansetzen der Elemente an verlaufen war, die untere kleinere hingegen bezeichnet die Zeit, während welcher der Strom ununterbrochen durch das Voltameter ging, ehe die Messung vorgenommen wurde. Die Bunsen'sche Chromlösung hatte ich nicht mit verglichen, da schon die Trouvé'sche stärkere Lösung ein schlechtes Resultat gegeben hatte. Die Salpetersäure war gewöhnliche Handelssäure von 35° B.

Salpetersäure.		Lösung A.	
5 Min. nach d. Ansetzen	24,4	5 Minuten	26,4
15 " " " "	20,7	15 "	19,0
1 Stde. 33 Min. 1 " 13 "	21,5	3 Stdn. 18 Min. 2 " 37 "	19,3
7 " 10 " 5 " 10 "	18,7	6 " 26 " 3 " — "	18,6
19 " — " 10 " 40 "	13,3	16 " 11 " 9 " 40 "	16,6
26 " 30 " 7 " — "	11,7	22 " 15 " 5 " 45 "	13,0
32 " 50 " 6 " 10 "	9,1	29 " 25 " 7 " — "	11,4

[1]) Wenn man das Voltameter unmittelbar vor der Messung einschaltet, werden höhere Zahlen erhalten, da hierbei der Strom noch nicht durch die Polarisation zwischen den Platinelektroden geschwächt

Lösung B.	
5 Min. nach d. Ansetzen	29,1
15 " " " "	28,5
2 Stdn. 10 Min. 1 " 40 "	19,6
17 " 20 " 14 " — "	10,8
30 " 35 " 6 " 20 "	8,6

Trouvé.	
5 Minuten	26,1
40 " 30 "	27,6
3 Stdn. 36 Min. 2 " 20 "	20,4
15 " 46 " 12 " — "	1,8

Es war mir nicht möglich, die Messungen immer nach gleichen Zeitintervallen vorzunehmen, doch scheinen mir die Ergebnisse hinreichend genau um das, was sie sollen, zu beweisen, nämlich die gleiche Brauchbarkeit der von mir verwendeten Chromatlösungen wie die sonst übliche Salpetersäure, gegen welche sie aber die Geruchlosigkeit voraus haben. Sowohl die Lösung *A* wie auch *B* setzen, nachdem sie fast ganz reducirt sind, Krystalle ab, doch dürfte dieser Uebelstand wohl kaum störend bei der Verwendung auftreten, indem man die Lösungen doch nicht ganz ausnutzen kann. Da die depolarisirende Wirkung und dadurch der ganze Effekt der Elemente bei fortschreitender Reduktion sehr abnimmt, so wird man sich wohl begnügen nur soweit, wie bei den obigen Versuchen, dieselbe Lösung zu verwenden, bis der Strom, nach Knallgas gemessen, auf etwa die Hälfte der ursprünglichen Wirkung heruntergegangen ist, wobei noch keine Krystallbildung auftritt.

Die Schwefelsäure, welche am Zinkpol Verwendung findet, wird gleich in der Flasche *A* verdünnt, zu welchem Zwecke diese durch einen aufgeklebten, lackirten Papierstreifen *c-c* und Ausmessen eine einfache Litertheilung erhalten hat. Um die zu starke Erhitzung, welche die Flasche zersprengen könnte, zu vermeiden, setzt man erst bloss die Hälfte Säure zu und erst am nächsten Tage den Rest; das Mischen bewirkt man durch Luftdurchsaugen oder -durchblasen. Die Schwefelsäurestandflasche hat zweckmässig unten

---

ist. Diese Schwächung ist eine, für alle in derselben Weise ausgeführten Versuche gleichbleibende Grösse.

eine Tubulatur, in welche ein Glashahn eingeschliffen ist, oder in welche man mittelst Kautschukschlauch und Draht einen Thonhahn befestigt. Absolut nothwendig ist diese Tubulatur nicht, man kann auch mittelst Hebereinrichtung, wie bei Flasche *B*, die Säure abziehen. Zum Füllen der Elemente mit Schwefelsäure befestigt man an dem Thonhahne *R* einen Kautschukschlauch (man kann diesen auch für immer daran lassen) öffnet *R* und regulirt mittelst jeweiligem Oeffnen der Klemmschraube *m* (oder durch Zusammendrücken des Endes mit den Fingern) den Ausfluss in die einzelnen Elemente. Zum Einfüllen der Chromlösung verwendet man die Hebervorrichtung *n* der Flasche *B*, indem man diese durch Einblasen von Luft (mit dem Munde) in B_1 füllt.

Zum Entleeren der Elemente benutzt man eine Wasserluftpumpe irgendwelcher Construktion, und saugt mit dieser die Flüssigkeiten in die Standflaschen zurück, indem man an dem unteren Ende des Kautschukschlauches eine Glasröhre einsteckt, und diese jeweilig auf den Boden der Batteriegläser (wie *b* zeigt), resp. der Diaphragmas (*d*) taucht. Auf diese Weise bewirkt man das Entleeren mit einem minimalen Zeitaufwand und umgeht das sonst unvermeidliche Verspritzen und Beschmutzen. Eine Batterie von 16 Elementen kann man so bequem in 10 Minuten entleeren. Man lässt die Elemente zusammengeschraubt stehen, die zurückbleibenden kleinen Säurereste schaden dem Zink nicht viel. Nach längerem Nichtgebrauch brausen die Zinkcylinder immer stark, da die Amalgamirung nicht von Dauer ist, man setzt in diesem Falle den einzelnen Gläsern etwas Quecksilberlösung nach, welche zwar einen Niederschlag, aber trotzdem auch die Amalgamirung bewirkt. Die in der Figur skizzirten Kautschukschläuche hat man nicht alle nöthig, es genügt ein Luftschlauch und ein genügend langer Säureschlauch, letzterer von Schwarzkautschuk; diese Schläuche lassen sich leicht ohne Zeitverlust über die verschiedenen Glasröhren schieben, wenn diese gleiche Dimension haben. Man kann auch für beide Flaschen die Hebereinrichtung zum Füllen und Entleeren benutzen, sodass man mit Flaschen mit gewöhlichem Hals und ohne Tubulaturen auskommt; nur

muss man in diesem Falle das Aufsaugen so reguliren, dass nicht die zuletzt mitgerissenen Luftblasen ein stürmisches Aufwallen, Spritzen und Mitreissen der Säure in die etwa metallene Wasserluftpumpe bewirken.

Für Quantitätsstrom benöthigt man grossplattige Elemente oder die Nebeneinanderschaltung von kleineren; ich wählte hierfür das erstere Mittel, indem ich die gewöhnlichen Tauchelemente in etwas vergrösserter Form ausführte, wobei ich Bedacht darauf nahm, die Zinkplatten so wie sie im Handel vorkommen, also von etwa 51 Ctm. Höhe, 20 Ctm. Breite und 18 Mm. Dicke in einem Gewichte von 10—13 Kilo zu benutzen, sodass man kein Umschmelzen nöthig hat. Da es wohl schwer gewesen wäre, Kohlenplatten von ebensolchen Dimensionen, jedenfalls aber nur zu einem unverhältnismässig hohen Preise zu erhalten, so habe ich mir dieselben aus einzelnen Kohlenstäben, wie dieselben zur elektrischen Beleuchtung benutzt werden (aber keine der jetzt verbreiteten Dochtkohlen) zusammengesetzt. Diese Stäbe wurden zu diesem Zwecke gleichlang abgesägt auf etwa 60 Ctm. Länge und mit einer hierfür gemachten Schraubzwinge, unter Zwischenlage von etwa 5 Mm. dicken Holzstäbchen, welche aber nicht ganz bis an das eine Ende reichen, so zusammengeschraubt, dass dieselben eine Fläche bilden. Man legt nun in eine flachbodige Steingutschale einen etwa 16 bis 24 Ctm. langen, 2 Ctm. breiten und 3 Mm. dicken Kupferstreifen, auf diesen stellt und befestigt man mit Stativ die Kohlenstabplatte senkrecht so, dass die von der Holzzwischenlage freien Köpfe auf die blankgeputzte Seite des Kupferstreifens kommen. Statt des Zusammenschraubens kann man die Kohlenstäbe auch in der Weise auf den Kupferstreifen aufstellen, dass man über und parallel zu diesen zwei mit entsprechenden Durchlochungen versehene Metallstreifen befestigt, und durch diese Bohrungen die Stäbe schiebt, sodass diese wie die Reagenscylinder in ihren Gestell stehen und als Boden den Kupferstreifen haben. Ist das Ganze in der einen oder anderen Weise hergerichtet, so giesst man angesäuerte Kupfervitriollösung in die Porzellanschale bis

zu etwa 2 Ctm. Höhe, legt rechts und links vom Kupfer der Kohlenstäbe je einen anderen dickeren Kupferstreifen, welche den ersteren nicht berühren, verbindet diese als Anoden und die Kohlen als Kathoden mit einer kleinen Batterie und elektrolysirt, bis man einen genügend dicken und festen Kupferniederschlag erzielt hat, welcher die Kohlenstäbe sehr fest mit dem Kupferstreifen verbindet. Letzteren nimmt man entweder von vornherein so lang, dass er über den Steinzeugtrog reicht oder man befestigt ihn mittelst einiger Schrauben an eine Holzlatte.

Die Befestigung der Zinkplatte muss in möglichst solider Weise geschehen, da ein Losfallen derselben bei ihrem bedeutenden Gewicht eine Zertrümmerung des Säuregefässes zur Folge hätte, wobei die herumlaufende stark saure Flüssigkeit viele Unannehmlichkeiten bereitet. Man erreicht dies am besten dadurch, dass man einen Kupferblechstreifen von etwa 40 Ctm. Länge und 6 Ctm. Breite in der Form von ∩ über eine auf's Hohe gestellte Holzlatte von etwa 6 Ctm. Höhe, 2,5 Ctm. Breite biegt, und in dieser Spange die Zinkplatte mittelst zwei starker Kupfernieten fixirt; Nieten sowohl als Kupferstreifen werden durch Lacküberzug geschützt. Man kann in dieser Weise zwei Kohleplatten für eine Zinkplatte verwenden, je eine zu beiden Seiten derselben oder auch eine grössere Anzahl Zink- und Kohleplatten abwechslungsweise in einen Trog hängen. Als Gefäss nimmt man am Besten prismatische Thontröge, welche für ein Doppelelement, aus einer Zink- und zwei Kohleplatten bestehend, etwa folgende Dimensionen haben: 74 Ctm. hoch und 28 auf 18 Ctm. breit im Lichten. Mit Guttapercha überzogene Holzkästen zu verwenden, wie Trouvé vorschlägt, kann ich nicht empfehlen, da Guttapercha für sich schon die Chromatlösung reduzirt, wie man sich leicht durch einen Versuch in der Eprouvette überzeugen kann; in zwei bis drei Tagen ist die Lösung grün. Kautschuk thut das Gleiche. Statt die Zinkplatte aufrecht zu stellen, kann man das Element (für den Fall, dass man in der Lage ist, sich hierfür passende Thongefässe zu verschaffen) auch so herrichten, dass man denselben geringere Tiefe, aber grössere Länge

giebt und die Höhe der Zinkplatte zur Länge und die Breite zur Höhe macht. Der Kohlepol wird natürlich auch dementsprechend geformt, indem man ihn gleichfalls, wie vorher, aus mehren Theilen zusammensetzt. Bei Nichtgebrauch wird die Zinkplatte herausgehoben und an einem einfachen Lattengerüst über dem Elemente aufgehängt.

Ich habe auch bei dieser Elementanordnung ohne Diaphragma versucht, die Trouvé'sche Lösung durch eine stärkere, mit Natriumbichromat hergestellte Depolarisationsflüssigkeit zu ersetzen, doch waren meine Versuche in dieser Richtung ohne Erfolg, da mehr Chromat auch mehr ursprünglichen Schwefelsäureüberschuss erfordert, welcher die amalgamirten Zinkplatten stark und stürmisch angreift. Ersetzt man das Zink durch Eisen, so ist dieser lokale Angriff sehr gering, weit geringer als beim Zink, aber auch die Wirkung fast gleich Null, da das Eisen in dieser Lösung passiv wird; bläst man Luft zwischen den Eisen- und Kohleplatten durch die Flüssigkeit, so wird die Passivität etwas aufgehoben, allein die erhaltene Stromstärke ist noch bei weitem nicht mit dem in gewöhnlicher Weise zusammengesetzten Elemente vergleichbar.

Auch bei der Herstellung der von Bunsen oder Trouvé angegebenen Chromatlösungen ist es ebenso wie bei den gewöhnlichen Laboratoriumsoperationen bequemer, das Kaliumbichromat durch das Natriumsalz zu ersetzen. Wenn man Oxydationen mit doppeltchromsaurem Kali, z. B. die des Phenanthrens nach der Vorschrift von Anschütz und Schultz (Ann. Bd. 196. S. 38) ausführt, so setzt sich das Kaliumbichromat leicht an den Boden der Schalen fest, und dieselben springen beim Erhitzen. Das Natriumsalz löst sich hingegen viel leichter, auch in Eisessig, und man kann es daher sowohl als Ersatz des Kaliumbichromats in wässeriger, als auch in vielen Fällen statt der theuren Chromsäure in Eisessiglösung benutzen. Wegen seiner leichten Löslichkeit muss man aber häufig die für verschiedene Substanzen angegebenen und erprobten Oxydationsverfahren etwas modificiren, da bei der Ausarbeitung jener Vorschriften die

langsamere Lösung und auch Wirkung des Kaliumbichromats (wenn dieses nicht vollständig gelöst zur Verwendung gelangte) in Betracht kam, und hier bei der schnelleren Lösung die Reaktion zu heftig werden kann. Je nach der Natur der Substanzen löst man entweder das Natriumbichromat erst in der verdünnten Schwefelsäure und trägt langsam in die je nach dem, entweder kalte oder warme Flüssigkeit das zu oxydirende Produkt ein, oder man lässt die concentrirte Chromatlösung zutropfen; in manchen Fällen kann man auch die Substanz in concentrirter Schwefelsäure lösen und diese Lösung der Oxydationsflüssigkeit zutropfen lassen. Arbeitet man mit Eisessig, so verfährt man wie bei der Verwendung von Chromsäure, indem man das Chromat entweder fest oder in Eisessig gelöst der Eisessiglösung der Substanz zugiebt; manchmal empfiehlt es sich, auch noch etwas concentrirte Schwefelsäure zuzutropfen.

Das für diese Oxydationen verwendete Natriumbichromat muss frei von Chlorverbindungen sein, wie ich weiter oben auseinandergesetzt habe; die Bildung von Chlor würde hier eine Verunreinigung der Oxydationsprodukte bewirken.

Voltameter.

Von den verschiedenen Methoden, welche der Physiker zur Bestimmung der Stromstärke verwendet, ist wohl jene, welche auf der Messung der in bestimmter Zeit gebildeten Knallgasmenge beruht, dem Chemiker am geläufigsten. Obgleich nun der hierfür benutzte Apparat, das Voltameter, zu jenen Instrumenten zählt, welche man gewöhnlich als „physikalisch" bezeichnet, so halte ich doch die Beschreibung eines solchen an dieser Stelle für erlaubt, besonders da seit der Ausbildung der elektrolytischen Metallbestimmungsmethoden durch Classen die Messung der Stromstärke zum häufigen Erforderniss wird, wovon der Erfolg[1]) und Misserfolg[2]) dieser Analysirungsmethode abhängt. Fig. 2 giebt die Skizze des von mir verwendeten Apparates, bei dessen Zusammenstellung mir Lunge's bekannter Nitrometer als Vorbild diente. Die Röhre *A* ist ungefähr 16 Mm. weit, 50 Ctm. lang und hat oben einen Glashahn und darüber einen kleinen Trichter angeschmolzen. Die untere Oeffnung der Röhre ist mittelst eines Korkstopfens geschlossen, durch

---

[1]) Classen, Ber. Berl chem. Ges. 17, 2352.
[2]) Wieland, Ber. Berl. chem. Ges. 17, 1611.

dessen beide Bohrungen enge Glasröhren gehen, in welchen die Zuleitungsdrähte befestigt sind; letztere sind unten aus Kupfer, oben ist an diese je ein 1 Mm. dicker Platindraht von 30 Mm. Länge angelöthet und an diesen die dünnen Platinplättchen (20 Mm. Länge auf 10 Mm. Breite) angenietet.

Die Drähte sind einerseits mit Siegellack in die Glasröhrchen, diese durch dasselbe Hilfsmittel in den Korkstopfen und jener in die Glasröhre eingedichtet und schliesslich der ganze untere Theil mit mehreren Lagen Schellaklösung überzogen. Seitlich ist unten an die Röhre *A* ein Röhrchen *m* angeschmolzen, an dem der Kautschukschlauch (schwarzer) befestigt wird, welcher die Communication mit der Röhre *B* herstellt.

Diese Röhre dient zur Aufnahme des in *A* verdrängten Wassers und zum Einstellen auf gleiches Niveau beim Ablesen; hierzu muss dieselbe leicht aus der Klammer genommen und mit dieser höher oder tiefer gestellt werden können. Dies erreicht man am besten durch eine Klammer von der Form *D*, wie dieselben von Desaga für Bürettenstative geliefert werden; auch *A* kann durch eine ebensolche Klammer gehalten werden. Die Theilung der Röhre *A* hatte ich in der Weise angebracht, dass ich einen 10 Mm. breiten Papierstreifen mit Millimetertheilung versah, diesen mit den Zahlen gegen das Glas auf die Röhre klebte und durch einen Lacküberzug schützte. Die Scala begann erst dort, wo die Röhre gerade ist; durch nachheriges Ausmessen bestimmte ich den Werth der Theilung in Cubikcentimetern. Durch dieses Anbringen der Theilung auf der hinteren Seite erreicht man ein viel deutlicheres Ablesen, die Theilung erscheint durch die Flüssigkeit hindurch gerade und in die Breite gezogen.[1])

Um mit diesem Voltameter zu arbeiten, werden die Röhren etwas über die Hälfte mit Wasser, dem $^1/_{10}$ Gewicht Schwefelsäure zugesetzt ist, gefüllt, dann *B* etwas gehoben, sodass *A* fast ganz gefüllt ist, der Hahn geschlossen, bei gleichem Niveau der Flüssigkeitsstand in *A* abgelesen, notirt, und der Strom eine bestimmte Zeit durch den Apparat gehen gelassen; nach Unterbrechung desselben schnellt man mit dem Fingernagel 2 bis 3 mal schwach gegen den unteren Theil von *A*, um das Loslösen und Aufsteigen der

[1]) Vielleicht liesse sich auch auf gewöhnlichen Büretten etc. die Eintheilung mit Vortheil auf der hinteren Seite anbringen, indem man die Zahlen verkehrt (im Spiegelbild) einätzt oder eingravirt und dann einschwärzt, oder aber man schmilzt auf die Glasröhre erst einen entsprechenden Emailstreifen und ätzt oder gravirt in diesen.

Gasblasen zu erleichtern. Nach 1 bis 3 Minuten, je nach der Stärke des Stromes (starker Strom giebt grössere Blasen, welche schneller aufsteigen als ein schwacher, der blos eine milchige Trübung hervorruft), stellt man die Flüssigkeitshöhen gleich und liest ab.

Dieses Voltameter gestattet auch, den Strom eine längere Zeit durch denselben gehen zu lassen, indem man den Glashahn offen lässt, um erst nach mehreren Stunden eine Messung vorzunehmen ohne vorher den Strom zu unterbrechen. In dieser Weise bin ich bei dem Vergleich verschiedener Elementfüllungen verfahren, welche ich in der vorhergehenden Zusammenstellung besprochen habe. Da hierbei das Wasser durch Zersetzung und mehr noch durch Verdunstung in dem Gasstrome abnimmt, so kann man nicht von einem vorher beobachteten und notirten Flüssigkeitsstande ausgehen, sondern man macht sich in irgend einer Weise eine Marke *r* auf dem Nebenrohr *B*. Will man nun eine Beobachtung vornehmen, so stellt man die Flüssigkeit durch Höher- oder Tieferschieben von *B* auf die Marke ein, ohne sich um *A* zu kümmern, dessen Oberfläche durch die Gasentwicklung nicht deutlich sichtbar ist. Man schliesst dann den Glashahn, öffnet nach bestimmter Zeit den Strom, macht die Ablesung wie gewöhnlich und bestimmt nachträglich den jedesmaligen Werth der Marke *r*. Vielleicht findet man es bequemer, auch die Röhre *B* mit Cubikcentimetertheilung zu versehen. Bei starken Strömen kann man einen immer gleichbleibenden Widerstand einschalten, welcher sich in dem Apparate selbst findet in der Flüssigkeitslänge der Kautschukröhre. wenn man die eine Elektrode in den unteren Theil von *B* verlegt und nun hier entweder den Wasserstoff oder Sauerstoff fortgehen lässt.

Ich habe hier diese Form des Voltameters so beschrieben, wie ich mir denselben selbst angefertigt habe, und wie derselbe leicht von Jedermann zusammengestellt werden kann; ein Glasbläser würde natürlich das Ganze in gefälligere Gestalt bringen und besonders die Siegelackdichtungen durch Verschmelzung des Glases ersetzen. Auch die Theilung ist zweckmässiger in Cubikcentimeter auszuführen, sodass man keine Tabelle nöthig hat. Wenn man auf beide Röhren Theilung anbringt, so ist es angenehm, die eine davon gewöhnlich in Cubikcentimetern, die andere in 1,5 Ccm. = 1 auszuführen, sodass man auf diesen direkt den Wasserstoff ablesen kann, welcher in der von der anderen Röhre angegebenen Knallgasmenge enthalten ist.

Basel, im April 1885.

Ueber die Anwendung von Elementen, Oxyden, Sulfiden und Sauerstoffsalzen zur Halogenübertragung;

von

C. Willgerodt.

Bei der Uebertragung der Halogene auf organische Verbindungen wurden als Halogenüberträger bis jetzt meist Halogenverbindungen von Metalloïden und Metallen in Anwendung gebracht; weniger bediente man sich der freien Elemente. Im Jahre 1862 verwendete H. Müller in diesem Sinne $SbCl_5$ und $SbCl_3$. 1875 entdeckte Aronheim die chlorübertragende Eigenschaft an dem Molybdaüpentachlorid. 1884 wurden von Page[1]) auf Veranlassung von Lothar Meyer Versuche der Chlorirung mit Hilfe der verschiedensten Chloride durchgeführt.

Von den Elementen wurde besonders das Jod als ein vorzüglicher Halogenüberträger erkannt, und zwar schon im Jahre 1862 von H. Müller. Weiter gelangte von den Elementen für gedachten Process nur noch das Aluminium und durch Hell[2]) der amorphe Phosphor zur Anwendung; indem er mit demselben Brom auf die Adipinsäure übertrug.

Im Winter 1884/85 löste ich zum Theil die mir gestellte Aufgabe, die Elemente, ihre Oxyde, Sulfide, sowie auch einige ihrer Sauerstoffsalze als Halogenüberträger für aromatische Substanzen anzuwenden. Man konnte voraussehen, dass diejenigen Elemente und ihre Oxyde etc. vorzügliche Chlor- und Bromüberträger sein würden, deren Chloride gute Dienste beim Chloriren leisteten; diese Voraussetzung hat sich, soweit meine Versuche jetzt reichen, als richtig erwiesen.

Als ausgezeichneter Chlor- und Bromüberträger haben sich das metallische Eisen und die Oxyde des Eisens bewährt. Beim Halogeniren der aromatischen Substanzen beschicke man dieselben vor dem Halogenzusatz mit Eisendrehspähnen, Eisenfeile oder auch mit Hammerschlag, Magneteisenstein, Rost, caput mortuum, Eisenglanz, Brauneisenstein etc. Auch mit Hilfe von Eisensulfid, Eisenvitriol und Spatheisenstein kann man halogenisiren. Die Eisenverbin-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 225, 196.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1884, S. 2222.

dungen wirken selbst dann noch übertragend, wenn sie nur einen Bruchtheil einer sonst für diesen Process indifferenten Substanz ausmachen. So eignet sich der rothe gepulverte Ziegelstein, vermöge des in ihm enthaltenen Eisenoxydes, noch als langsamer Halogenüberträger.

Ausser dem Eisen und seinen Verbindungen wurden mit Erfolg verwerthet: Antimon und Antimonoxyd, metallisches Zinn und Zinnoxyd. Auch mit Hilfe von Braunstein konnte gut chlorirt werden, da aber Manganchlorür (wasserhaltig) durchaus keine Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur äusserte, so ist es wahrscheinlich, dass die Chlorübertragung des käuflichen Braunsteines einer Verunreinigung von Eisen zugeschrieben werden muss.

Weit geringere Uebertragungsfähigkeit als die bis jetzt aufgeführten Körper zeigen das Metall Wismuth und die Metalloïde Schwefel, Arsen und amorpher Phosphor. — Mit den Elementen Natrium, Magnesium, Zink, Kupfer, Quecksilber, Nickel und Blei, sowie auch mit Selen, Silicium und Kohlenstoff wurde ebenfalls experimentirt, und es wurde constatirt, dass Benzol in ihrer Gegenwart von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr angegriffen wird, als dies sonst bei Benzol ohne Zusatz der Fall ist.

Von den Elementen und ihren Verbindungen, die bis jetzt von mir noch nicht zur Halogenübertragung angewandt wurden, interessiren mich vorzüglich noch: Thallium, Gold, Molybdän, Chrom und Wolfram; mit denselben oder mit ihren zugänglicheren Verbindungen werde ich noch Versuche anstellen.

Schliesslich will ich noch anführen, dass bei der Halogenirung des Benzols in Gegenwart von Eisen oder den Oxyden des Eisens Monochlorbenzol, Ortho- und Paradichlorbenzol, (1:2:4) Trichlorbenzol und (1:2:4:5) Tetrachlorbenzol, Monobrombenzol und Dibrombenzole etc. erhalten wurden. Ausser dem Benzol wurden auch Toluol, Naphtalin, Anthracen und andere Körper chlorirt; von letzteren soll für jetzt nur noch das Nitrobenzol erwähnt werden, da dasselbe bei Gegenwart des Eisens oder der Eisenoxyde leicht in m-Nitrochlorbenzol überzuführen ist.

Die nähere Beschreibung der von mir angestellten Versuche verschiebe ich bis zur Vollendung der Arbeit.

Freiburg i. B., den 6. Juni 1885.

Ueber die Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung;

von

Alexander Saytzeff.

Die Veranlassung zu der hier folgenden Notiz gab die im 8. Hefte des 18. Bandes der Berl. Berichte, S. 1268, abgedruckte vorläufige Mittheilung von Max Gröger über die Oxydation von Talgfettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Der bei dieser Reaction erhaltenen Säure, die bei 122,5° schmelzen soll und die in völlig regelmässigen, rhombischen Blättchen krystallisirt, schreibt M. Gröger die Zusammensetzung $C_{26}H_{52}O_6$ zu; er ist der Meinung, dass diese Säure sich auf Kosten der im Talg enthaltenen Oelsäure gebildet habe.

Vor mehr als zwei Jahren wurde von mir und Syrnew die Untersuchung über das Verhalten der Oelsäure zu verschiedenen Oxydationsmitteln begonnen, bei welcher Gelegenheit auch die Wirkung des Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung auf die genannte Säure ermittelt wurde. Der Abschluss sowie die Veröffentlichung dieser Arbeit wurde aber verzögert durch den frühzeitigen Tod des talentvollen W. Syrnew, der bei den betreffenden Untersuchungen als Mitarbeiter grossen Eifer an den Tag legte. Die von uns erlangten Resultate bestehen in Folgendem:

Die durch Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhaltene Säure krystallisirt gleichfalls in rhombischen Blättchen, aber ihr Schmelzpunkt liegt bei 136,5° und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{36}O_4$, welche durch die Analyse der Säure und ihrer Salze festgestellt wurde. Dass dieselbe in der That 18 Atome Kohlenstoff enthält, wird aber ganz besonders durch ihre Fähigkeit, mit PJ_3 und Wasser Monojodstearinsäure zu bilden, die durch Reduction sich in Stearinsäure verwandelt, bewiesen.

Bei näherer Untersuchung der von uns erhaltenen Säure hat sich ihre Identität mit der Dioxystearinsäure, welche von Overbeck[1]) aus der Verbindung der Oelsäure mit Brom $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ erhalten wurde, herausgestellt; nach unseren Untersuchungen liegt aber der Schmelzpunkt der Dioxy-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **140**, 72.

stearinsäure von Overbeck gleichfalls bei 136,5°—137° und nicht bei 126°, wie in seiner Abhandlung angegeben wird.

Das Nähere über unsere Untersuchungen beabsichtige ich erst nach Beendigung des zweiten Theils der Arbeit, der das Verhalten der Elaïdinsäure bei der Oxydation behandelt, zu veröffentlichen.

Kasan, den 6. Juni 1885.

Notiz über die Oxydation des Phenols mittelst Nitrobenzol;

von

M. Siegfried.

Schüttelt man die Lösung von Phenol in überschüssiger 24procentiger Natronlauge in der Kälte mit Nitrobenzol, so färbt sich die Flüssigkeit sofort ziegelroth. Die Mischung, welche sich schon bei gelindem Erwärmen schwarz färbt, scheidet nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° das Natronsalz einer Säure ab, welche nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften als Oxalsäure erkannt wurde. Zur Analyse wurde die mit 2 Molekülen H_2O krystallisirte Säure verwendet.

0,607 Grm. enthielten 0,1147 Grm. C und 0,02935 Grm. H, woraus sich folgende Procentzahlen ergeben:

	Berechnet.	Gefunden.
C	19,0	18,9
H	4,8	4,8

Neben der Bildung von Oxalsäure wurde die von Kohlensäure beobachtet. Die Oxydation des Phenols durch Nitrobenzol liefert also dieselben Produkte, wie die von B. Tollens[1]) mit übermangansaurem Kali ausgeführte.

Das diese Oxydation bewirkende Nitrobenzol wird zu Azobenzol reduziert, wie der Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt der durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltenen rothen Substanz ergaben. Als Schmelzpunkt wurde der des Azobenzols, 66°, gefunden.

0,227 Grm. geben bei 22° und 761 Mm. Bar. 30,1 Ccm. N = 0,343 Grm., was folgender Procentzahl entspricht:

---

[1]) Compt. rend. 67, 517.

	Berechnet.	Gefunden.
N	15,4	15,1

Es erscheint auffallend, dass das Nitrobenzol bei seiner Reduction zu Nitrobenzol im Phenol eine so tiefe Zersetzung bewirkt, während es unter sonst gleichen Verhältnissen den Aethylalkohol nur zu Aldehyd oxydirt.

Ausserdem bildet sich ein schwarzes, in Natronlauge lösliches Harz.

Zum Schluss möchte ich die Beobachtung hinzufügen, dass Oxalsäure bereits einige Grad unter 100° zu sublimiren beginnt, was im Gegensatz zu den übrigens sehr verschiedenen Angaben der Lehrbücher steht.

Leipzig, chemisches Universitätslaboratorium.

Ueber Cyananilin und einige Abkömmlinge desselben;

vorläufige Mittheilung

von

Adolf Senf.

Zur Aufklärung der noch nicht sicher festgestellten Constitution des Cyananilins habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. von Meyer eine Reihe von Versuchen angestellt, über welche ich vorläufig das Folgende mittheile.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig gelöstes oder in Aether suspendirtes Cyananilin entsteht eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{14}H_{15}N_5O_5$, welche, für sich erhitzt oder mit Wasser gekocht, Isocyanphenyl abspaltet; in letzterem Falle wird aus der Lösung durch Natronlauge Cyananilin gefällt. Längeres Behandeln des letzteren mit salpetriger Säure bewirkt Bildung einer Verbindung, welche, mit Natronlauge gekocht, P-Nitroanilin liefert.

Isocyansaures Phenyl reagirt lebhaft auf Cyananilin unter Bildung von Diphenylharnstoff. — Jodmethyl erzeugt daraus reichliche Mengen Dimethylanilinsalz. — Mit der Einwirkung von Säurechloriden resp. -Anhydriden bin ich noch beschäftigt.

Die Frage, in welcher Weise die Fähigkeit von Derivaten des Anilins, sich mit Cyan zu vereinigen, beeinflusst wird, je nach der Natur der Substituenten und nach der

Zahl der substituirten Wasserstoffatome, habe ich in Angriff genommen; es sei erwähnt, dass sich Bromanilin noch mit Cyan verbindet, Di- und Tribromanilin aber nicht.

Das dem Cyananilin correspondirende Cyanphenylhydrazin: $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N\right)_2 (CN)_2$, welches sich durch Einwirkung von Cyan auf alkoholisches Phenylhydrazin bildet, habe ich ebenfalls näher zu untersuchen begonnen.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, Juni 1885.

Ueber Benzoïnanilid und Derivate desselben;

vorläufige Mittheilung

von

K. Voigt.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. von Meyer habe ich die Einwirkung von Anilin auf Benzoïn untersucht. Ueber die bisher gewonnenen Resultate sei kurz berichtet; ausführliche Mittheilungen sollen bald folgen.

Die Angabe Schiff's[1]), dass durch Erhitzen von Benzoïn mit Anilin im Rohr auf 200° eine Verbindung: $C_{26}H_{22}N_2$ entstehe, hat sich nicht bestätigt. Aus beiden Agentien erhielt ich ein in gelblichen, bei 101° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Produkt von der Zusammensetzung: $C_{20}H_{17}NO$, welches als Benzoïnanilid: $C_6H_5CO, CH(NHC_6H_5)C_6H_5$ aufzufassen ist. Salpetrige Säure erzeugt daraus in weingeistiger Lösung das Nitrosoderivat:

$$C_6H_5CO, CH[N(NO)C_6H_5]C_6H_5$$

(weisse, bei 140° unter Zersetzung schmelzende Blättchen). Bei Ausschluss von Wasser entsteht eine andere Verbindung. — Essigsäureanhydrid verwandelt Benzoïnanilid in eine Acetverbindung (von 153° Schmelzpunkt). Versuche über die Einwirkung von Natriumamalgam auf ersteres, sowie über das Verhalten der Nitrosoverbindungen sind noch im Gange.

Leipzig, Chem. Laboratorium, Juni 1885.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 356.

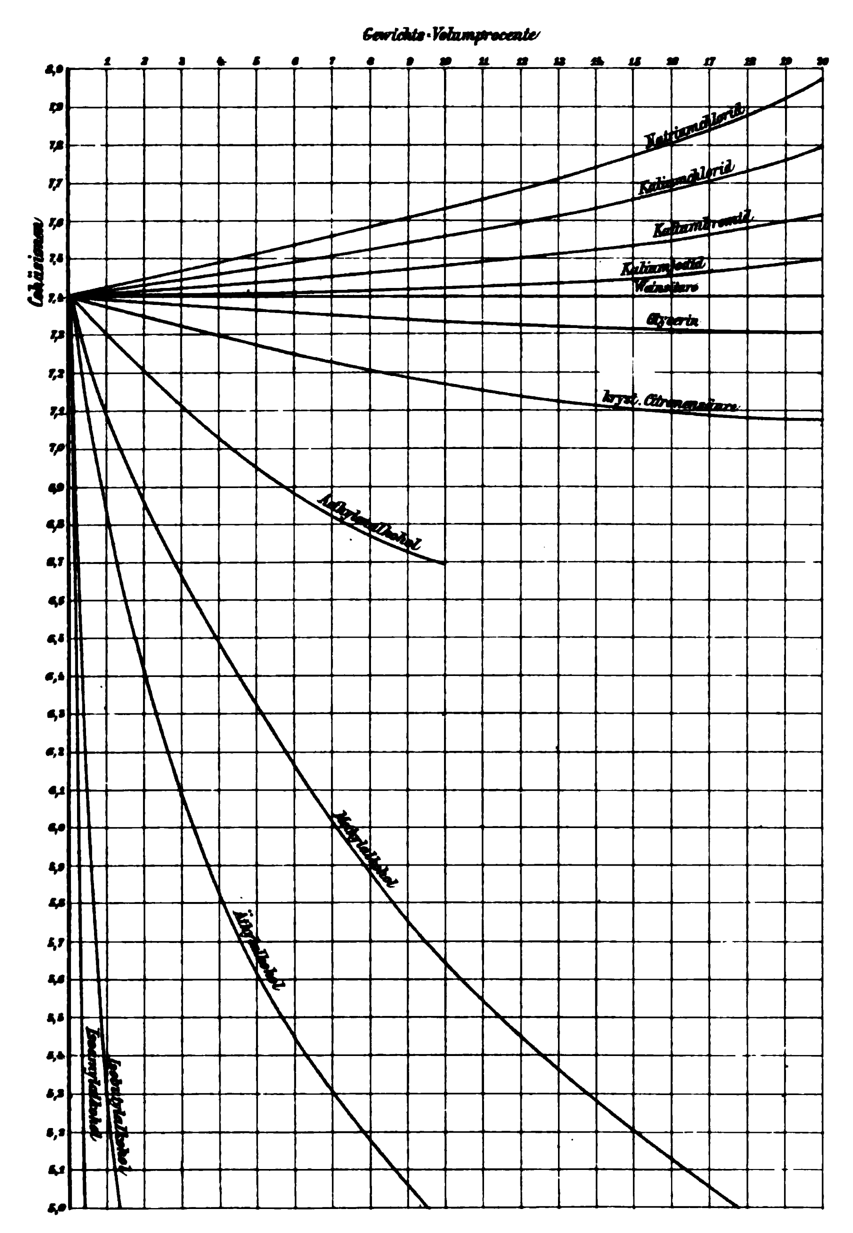
Taf. I.

Fig. 4.

Fig. 3.

Lith. Anst. v. C. Kirst Leipz

Curven der wirklichen Cohäsion einiger wässriger Lösungen.



Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.

J. Traube.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND VIERZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1885.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 32.

MIT SIEBEN FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1885.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des zweiunddreissigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites und drittes Heft.

(23. Juli 1885.)

Viertes und fünftes Heft.

(20. August 1885.)

Sechstes, siebentes, achtes und neuntes Heft.

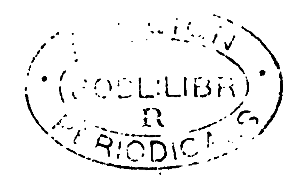
(10. October 1885.)

Zehntes Heft.

(7. November 1885.)

Elftes Heft.

(6. December 1885.)



Ueber die Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Abkömmlinge des Harnstoffs und Guanidins;

von

M. v. Stojentin.

Zu den Versuchen, das Chlorid der Aetheroxalsäure auf (phenylirte) Abkömmlinge des Harnstoffs und Guanidins einwirken zu lassen, fühlte ich mich veranlasst, einerseits, weil gerade in dieser Richtung die Reactionsfähigkeit des Aethoxalylchlorids noch nicht untersucht worden ist, andrerseits aber die wenigen, mit obigem Säurechlorid angestellten Experimente dessen Wichtigkeit für die synthetische Darstellung vieler Verbindungen zeigte. Ferner galt es festzustellen, ob das Aethoxalylchlorid, wie vielfach angenommen, das Oxalsäureradical $(C_2O_2)''$ direct in die damit behandelten Körper einführt, oder ob es auch in anderer Weise zu wirken fähig ist.

Zuerst wies Henry[1]) darauf hin, dass mittelst Aethoxalylchlorid synthetisch Oxalylverbindungen, welche der Harnsäuregruppe angehören, dargestellt werden können. Derselbe erhielt durch die Einwirkung genannten Säurechlorids auf Harnstoff oxalursaures Aethyl. Zu demselben Resultat gelangte durch die gleiche Reaction Salomon.[2]) Barbaglia und Ossikovsky suchten, durch Umwandlung von Aethoxalylchlorid in das entsprechende Cyanid Mesoxalsäure darzustellen, doch gelang ihnen dieser Versuch nicht. Weiter ist die Einwirkung des Aethoxalylchlorids auf Quecksilberdiphenyl, sowie Dimethylanilin studirt, wobei sich

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 9, 599.

[2]) Das. S. 376.

Phenylglyoxylsäure, bezw. Dimethylamidophenylglyoxylsäure bilden. Endlich liess noch Peitzsch[1]) Aethoxalylchlorid auf Schwefelharnstoff einwirken und erhielt ein complicirt zusammengesetztes, schwefelhaltiges Produkt, hat aber seitdem weitere Resultatate nicht veröffentlicht.

Zur Darstellung des Aethoxalylchlorids, $\begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases}$ diente die von V. v. Richter[2]) angegebene vortreffliche Methode. Man lässt längere Zeit Fünffach-Chlorphosphor auf Oxaläther, unter starkem Erwärmen am Rückflusskühler, einwirken. Die Reaction ist als beendet zu betrachten, sobald die Entwicklung von Chloräthyl vorüber ist. Der Process geht vor sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + PCl_5 = \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases} + POCl_3 + C_2H_5.Cl.$$

Vom erhaltenen Produkt destillirt man das Phosphoroxychlorid ab und fractionirt die von etwa 130° an aufgefangene Flüssigkeit mehrere Male. Das zuerst übergegangene Phosphoroxychlorid muss jedoch, da es immer eine beträchtliche Menge Aethoxalylchlorid mit überreisst, zu öfteren Malen rectificirt werden. Die Ausbeute an Aethoxalylchlorid ist alsdann eine ganz vorzügliche.

Was die Haltbarkeit des genannten Säurechlorids anbetrifft, so ist dieselbe nicht so gering, als vielfach angenommen wird. In vorher wohlgetrockneten und bis an den Hals gefüllten, kleinen Flaschen zu etwa 60 Grm. Inhalt, welche gut verschlossen (paraffinirt und mit Blase zugebunden) waren, habe ich dasselbe fast ein Jahr lang, völlig unzersetzt, aufheben können.

I. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Diphenylsulfoharnstoff.

Auf Diphenylsulfoharnstoff wirkt Aethoxalylchlorid äusserst heftig ein. Wird der erstere in trocknem Zustande angewandt, so saugt er sehr begierig das Säurechlorid auf, von

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 7, 896.

[2]) Das. 10, 2228.

welchem in Folge dessen zur Vollendung der Reaction ein bedeutender Ueberschuss nöthig wird. Man löst daher am besten zwei Moleküle Diphenylsulfoharnstoff in Benzol und lässt, bei gelindem Erwärmen am Rückflusskühler, ein Molekül Aethoxalylchlorid hinzutropfen. Sofort tritt eine sehr energische Reaction ein. Ströme von Kohlensäure und Chloräthyl gehen fort. Kohlenoxyd konnte nicht nachgewiesen werden. Sobald die Entwicklung von Chloräthyl aufgehört hat, oder hinzugetropftes Aethoxalylchlorid keine Wirkung mehr ausübt, ist die Reaction beendet, und aus der Benzollösung, welche eine tiefgelbe Farbe angenommen hat und in Folge des in ihr befindlichen überschüssigen Säurechlorids einen äusserst heftigen Geruch aushaucht, scheiden sich bei dem Erkalten sehr verfilzt krystallisirende, haarfeine, gelbe Nädelchen aus, welche durch Thierkohle nicht entfärbt werden können. Dieselben sind löslich in sehr viel heissem absolutem Alkohol, fallen jedoch, sowie die Lösung etwas erkaltet, auf einmal teigartig wieder aus. Ferner lösen sich dieselben in Aether, nicht aber in Wasser. Mit letzterem gekocht, zersetzt sich das Produkt theilweise, was sich durch einen eigenthümlichen Geruch zu erkennen giebt. Die Verbindung schmilzt bei 231°.

Ausbeute: 33 Grm. Diphenylsulfoharnstoff und 23 Grm. Aethoxalylchlorid gaben 40 Grm. der neuen Substanz.

In der Mutterlauge derselben wurde Anilin nachgewiesen. Der Körper enthält Schwefel; Chlor ist nicht eingetreten. Zur Analyse wurde das Produkt mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° bis 110° im Luftbad getrocknet. Bei dem Erwärmen auf höhere Temperatur trat ein an Phenylsenföl erinnernder Geruch auf.

Analyse:

1) Angewandt 0,1776 Grm. Substanz; erhalten durch Verbrennen mit Kupferoxyd u. chromsaurem Blei 0,4188 Grm. CO_2 (entspr. 0,1142 Grm. C) und 0,0725 Grm. H_2O (entspr. 0,0080 Grm. H).

2) Angewandt 0,2736 Grm. Substanz; erhalten durch Verbrennen mit Kupferoxyd u. chromsaurem Blei 0,6474 Grm. CO_2 (entspr. 0,1765 Grm. C) und 0,1141 Grm. H_2O (entspr. 0,0126 Grm. H).

3) Angewandt 0,1118 Grm. Substanz; erhalten 10 Ccm. N bei 18° und 758 Mm. Bar. = 10,30 % N.

4) Angewandt 0,1643 Grm. Substanz; erhalten 15,00 Ccm. N bei 20° und 755 Mm. Bar.

5) Angewandt 0,2922 Grm. Substanz; erhalten beim Glühen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali und Fällen mit Chlorbarium 0,3434 Grm. $BaSO_4$ (entspr. 0,0471 Grm. S).

Hiernach ergiebt sich für die Verbindung die empirische Zusammensetzung: $C_{21}H_{17}N_3S_2O$.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3S_2O$.			Gefunden.				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_{21} = 252	= 64,45 %	C	64,30	64,51	—	—	—
H_{17} = 17	= 4,34 „	H	4,50	4,60	—	—	—
N_3 = 42	= 10,74 „	N	—	—	10,30	10,35	—
S_2 = 64	= 16,11 „	S	—	—	—	—	16,10
O = 16	= 4,05 „	O	—	—	—	—	—
391	99,69						

Demgemäss ging der Process derart vor sich, dass zwei Moleküle Diphenylsulfoharnstoff und ein Molekül Aethoxalylchlorid in Reaction traten unter der Bildung des neuen Produktes $C_{21}H_{17}N_3S_2O$, wobei nebenher Chloräthyl, Kohlensäure und Anilin abgespalten wurden, wie aus folgender Gleichung erhellt:

$$2\,CS(NH.C_6H_5)_2 + CO.OC_2H_5.COCl = C_{21}H_{17}N_3S_2O + CO_2 + C_2H_5.Cl + NH_2.C_6H_5.$$

Die Constitution des neuen Körpers, welche durch die nachfolgenden Versuche mit hinlänglicher Sicherheit festgestellt ist, lässt sich in folgender Weise deuten. Denkt man sich von zwei Molekülen Diphenylsulfoharnstoff die Elemente eines Moleküls Anilin, und zwar Anilid ($NH.C_6H_5$) des einen, sowie ein Atom Wasserstoff des anderen Moleküls Diphenylsulfoharnstoff, abgespalten und an deren Stelle Carbonyl eingetreten, so resultirt eine Verbindung, die man ansehen kann entweder als Carbonylderivat des Diphenylsulfoharnstoffs, welches im Sinne folgender Gleichung entstanden ist:

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}CS.NH.C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{array}\right\}N\\\left.\begin{array}{r}CS.NH.C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{array}\right\}N\end{array}\right\} - (C_6H_5.NH + H) + CO = \left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}CS.NH.C_6H_5\\C_6H_5\end{array}\right\}N\\(CS.NH.C_6H_5)'\end{array}\right\}CO$$

oder aber als Thiooxanilid, in welchem das einwerthige Radical ($CS.NH.C_6H_5$) an Stelle eines Wasserstoffatomes fungirt, also:

$$\begin{array}{l}CO.NH.C_6H_5\\CS.NH.C_6H_5\end{array} - (H) + (CS.NH.C_6H_5)' = \begin{array}{l}CO.N\left\{\begin{array}{l}C_6H_5\\(CS.NH.C_6H_5).\end{array}\right.\\CS.NH.C_6H_5\end{array}$$

Diese letztere Auffassung verdient ihrer Einfachheit wegen den Vorzug vor der zuerst erwähnten. Hiernach ist das Produkt zu bezeichnen als:

Thiocarbanilidothiooxanilid.[1])

Dieser Name soll bei den weiteren Versuchen für obenstehende Verbindung gebraucht werden.

Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich die Substanz, unter Bildung von Schwefelwasserstoff, mit einem eigenthümlichen, höchst stechendem Geruch.

In concentrirter Schwefelsäure ist Thiocarbanilidothio-

---

[1]) Es erscheint hierbei auffällig, dass aus dieser durch die Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Diphenylsulfoharnstoff erhaltenen Verbindung, obgleich dieselbe Oxalyl, C_2O_2, nicht enthält, dennoch bei Behandeln mit $AgNO_3$ ein Oxalsäureabkömmling, der Diphenyloxalylharnstoff (siehe S. 10) entsteht. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Claus, der mich hierauf aufmerksam machte, führte ich deshalb von dieser Substanz, nachdem sie mehrere Male sorgfältig aus viel Alkohol umkrystallisirt war, noch einige weitere Analysen aus, welche die früheren Resultate vollkommen bestätigten.

1) Angewandt 0,2722 Grm. Substanz; erhalten 0,6414 Grm. CO_2 (entspr. 0,1749 Grm. C) und 0,1101 Grm. H_2O (entspr. 0,0122 Grm. H) = 64,25 % C und 4,48 % H.

2) Angewandt 0,1925 Grm. Substanz; erhalten 0,4545 Grm. CO_2 (entspr. 0,1239 Grm. C) und 0,0800 Grm. H_2O (entspr. 0,0088 Grm. H) = 64,36 % C und 4,57 % H.

3) Angewandt: 0,2479 Grm. Substanz; erhalten 22,6 Ccm. N bei 11° und 733 Mm. Bar. = 10,61 % N.

oxanilid löslich, ebenso in Anilin, in letzterem mit blutrother Farbe. Von wässrigen Alkalien wird es bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Schwefelwasserstoff gelöst und aus der erhaltenen Flüssigkeit durch Säuren theilweise wieder abgeschieden.

Digerirt man aber Thiocarbanilidothiooxanilid längere Zeit mit Natronlauge, so zersetzt es sich völlig, indem Schwefelwasserstoff sowie Schwefelmetall entstehen, und aus der alkalischen Lösung, in welcher geringe, braune, wolkige Massen schwimmen, wird durch Säuren nichts mehr ausgefällt; auch Oxalsäure konnte in derselben nicht nachgewiesen werden. Wird Thiocarbanilidothiooxanilid mit rauchender Jodwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschlossen und bis auf 200° erhitzt, so entströmen bei dem Oeffnen des letzteren Gase mit deutlich erkennbarem Petroleumgeruch, sowie viel Schwefelwasserstoff. Hiernach scheint ein vollkommener Zerfall des Körpers stattgefunden zu haben.

Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Thiocarbanilidothiooxanilid.

Behandelt man das soeben beschriebene Thiocarbanilidothiooxanilid mit rother rauchender Salpetersäure, so löst es sich in derselben unter heftiger Entwickelung von Untersalpetersäure ganz auf. Gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaction. Wird sodann die entstandene Flüssigkeit, nach dem Verjagen der rothen Dämpfe, in kaltes Wasser eingetragen, so fällt ein gelblichweisser Niederschlag von krystallinischer Beschaffenheit zu Boden. Derselbe besteht aus mikroskopischen Prismen, welche sich spurenweise in heissem Wasser und etwas mehr in sehr viel kochendem absolutem Alkohol lösen. In beiden Fällen wird jedoch der Körper zersetzt, die erhaltenen Lösungen sind gelblich gefärbt und riechen schwach nach Bittermandelöl. In Aether, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff ist das Produkt ganz unlöslich, etwas löslich in Eisessig. Die Verbindung schmilzt bei 235°, enthält noch Schwefel und reagirt in Lösung schwach sauer. Ein Theil des Schwefels des Thiocarbanilidothiooxanilids ist ausgetreten und durch die Sal-

petersäure zu Schwefelsäure, welche in der Mutterlauge mittelst Chlorbaryum nachgewiesen wurde, oxydirt worden. Verbrennungen von aus Alkohol umkrystallisirter Substanz ergaben verschiedene Resultate, mit wechselndem, aber stets zu hohem Kohlenstoffgehalt. Daher wurde die Verbindung zur Analyse nur bis zum letzten Entfernen aller Säure mit sehr kaltem Wasser und mit Aether ausgewaschen und sodann längere Zeit über Schwefelsäure, endlich bei 100° im Luftbad getrocknet.

Analyse:

1) Angewandt 0,3774 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd u. chromsaurem Blei 0,7008 Grm. CO_2 (entspr. 0,1911 Grm. C) und 0,0924 Grm. H_2O (entspr. 0,0102 Grm. H).

2) Angewandt 0,6634 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd u. chromsaurem Blei 1,2205 Grm. CO_2 (entspr. 0,3328 Grm. C) und 0,1574 Grm. H_2O (entspr. 0,0174 Grm. H).

3) Angewandt 0,3459 Grm. Substanz; erhalten 48,8 Ccm. N bei 19° und 751 Mm. Bar.

4) Angewandt 0,3089 Grm. Substanz; erhalten 42,2 Ccm. N bei 19° und 752 Mm. Bar.

5) Angewandt 0,2443 Grm. Substanz; erhalten beim Glühen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali und nachherigem Fällen der entstandenen Schwefelsäure mittelst Chlorbarium 0,1602 Grm. $BaSO_4$ (entspr. 0,0220 Grm. S).

6) Angewandt 0,3071 Grm. Substanz; erhalten bei derselben Behandlung (wie in No. 5) 0,2015 Grm. $BaSO_4$ (entspr. 0,0276 Grm. S).

Hieraus ergiebt sich für die Verbindung die empirische Zusammensetzung: $C_{15}H_8N_4SO_5$.

Berechnet für $C_{15}H_8N_4SO_5$.				Gefunden.					
				1.	2.	3.	4.	5.	6.
C_{15}	= 180	= 50,56 %	C	50,16	50,63	—	—	—	—
H_8	= 8	= 2,24 „	H	2,62	2,70	—	—	—	—
N_4	= 56	= 15,73 „	N	—	—	16,02	15,94	—	—
S	= 32	= 8,98 „	S	—	—	—	—	9,00	8,98
O_5	= 80	= 22,49 „	O	—	—	—	—	—	—
	356	100,00							

Diese Verbindung zersetzt sich, wenn sie mit rauchender Jodwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschlossen und bis 200° erhitzt wird, unter Bildung eigenthümlicher Kohlen-

wasserstoffe. Reductionsversuche mit Zinn und Salzsäure misslangen.

Wie aus dem weiter unten beschriebenen Verhalten des Körpers gegen Alkalien erhellt, ist derselbe ein Nitroprodukt, welches Nitrophenyl enthält. Jedoch ist die Constitution obiger Verbindung noch nicht völlig aufgeklärt.

Verhalten des obigen Nitroproduktes gegen Alkalien. (Paranitroanilin.)

Bringt man zu dem aus Thiocarbanilidothiooxanilid erhaltenen Nitroprodukt wässrige Alkalien, so wird dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller jedoch beim Erwärmen unter Gelbfärbung aufgelöst. Kocht man die erhaltene Flüssigkeit, so tritt ein intensiver Geruch nach Bittermandelöl auf. Ein Theil der alkalischen Lösung wurde der Destillation unterworfen, wobei ein gelbes, sehr stark nach Ammoniak und nur schwach nach Bittermandelöl riechendes, wässriges Produkt überging, aus welchem nichts auskrystallisirte. Aus dem anderen Theil des in Natronlauge gelösten Nitroproduktes krystallisirten schöne, grössere, gelbe Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und Wasser lösten und constant bei 147° schmolzen. Dieselben waren schwefelfrei.

Die Analyse des zu öfteren Malen aus Alkohol umkrystallisirten und bis 100° im Luftbad getrockneten Produktes ergab nachfolgende Zahlen:

1) Angewandt 0,7158 Grm. Substanz; erhalten 126,4 Ccm. N bei 16,5° und 759 Mm. Bar.

2) Angewandt 0,1584 Grm. Substanz; erhalten 0,3027 Grm. CO_2 (entspr. 0,0825 Grm. C) u. 0,0653 Grm. H_2O (entspr. 0,0072 Grm. H).

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung:

$$C_6H_6N_2O_2.$$

Berechnet für $C_6H_6N_2O_2$.				Gefunden. 1.	2.
C_6	= 72	= 52,17 %	C	—	52,08
H_6	= 6	= 4,34 „	H	—	4,54
N_2	= 28	= 20,28 „	N	20,55	—
O_2	= 32	= 23,21 „	O	—	—
	138	100,00			

Aus dieser Zusammensetzung sowohl, als auch aus dem ganzen übrigen Verhalten der Verbindung ergiebt sich, dass dieselbe

Paranitroanilin $(C_6H_4.NO_2)NH_2$ ist.

Versetzt man die vom p-Nitroanilin abgesaugte, wässerige, alkalische Mutterlauge mit Alkohol, so fällt ein weisses, flockiges Pulver zu Boden, welches schwefelhaltig ist, mit russender Flamme verbrennt und nach dem Glühen auf dem Platinblech kohlensaures Natron hinterlässt. Da jedoch die von diesem Körper erhaltenen Mengen stets nur sehr gering waren, so stand zur Ausführung der Elementaranalyse nicht genügend Substanz zur Verfügung.

Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Thiocarbanilidothiooxanilid. (Diphenylparabansäure.)

Durch die Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Thiocarbanilidothiooxanilid gelang es, letzteres völlig zu entschwefeln. Zu diesem Behufe löst man dasselbe unter starkem Erwärmen am Rückflusskühler in sehr viel absolutem Alkohol und lässt dazu, unter fortdauerndem Erhitzen, in Weingeist gelöstes salpetersaures Silber hinzutropfen. Sofort fällt schwarzes Schwefelsilber zu Boden. Die Reaction ist beendet, wenn auf Zusatz von weiterem Silbernitrat kein Niederschlag mehr entsteht. Das etwa überschüssige salpetersaure Silber entfernt man am besten vor dem Filtriren durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter, wässriger Salzsäure. Aus der vom Schwefel- und Chlorsilber befreiten Lösung scheiden sich bei dem Erkalten schöne, weisse Nädelchen ab, die auch, ähnlich wie das Thiocarbanilidothiooxanilid, eine verfilzte Masse bilden. Dieselben sind völlig schwefelfrei, leicht löslich in Alkohol und Aether und unlöslich in Wasser. Sie schmelzen constant bei 204°.

Analyse:

1) Angewandt 0,2657 Grm. Substanz; erhalten 0,6563 Grm. CO_2 (entspr. 0,1789 Grm. C) und 0,0971 Grm. H_2O (entspr. 0,0107 Grm. H).

2) Angewandt 0,2877 Grm. Substanz; erhalten 0,7089 Grm. CO_2 (entspr. 0,1933 Grm. C) und 0,1031 Grm. H_2O (entspr. 0,0114 Grm. H).

3) Angewandt 0,1582 Grm. Substanz; erhalten 14 Ccm. N bei 14° und 764 Mm. Bar.

Hiernach hat der Körper die Zusammensetzung:

$$C_{15}H_{10}N_2O_3.$$

Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_3$.				Gefunden.		
				1.	2.	3.
C_{15}	= 180	= 67,66 %	C	67,33	67,26	—
H_{10}	= 10	= 3,75 „	H	4,02	3,96	—
N_2	= 28	= 10,52 „	N	—	—	10,46
O_3	= 48	= 18,04 „	O	—	—	—
	266	99,97				

Wird dieses Produkt mit Alkalien gekocht, so zerfällt es in Anilin, Oxalsäure und Kohlensäure. Durch diese Reaction und ihre übrigen Eigenschaften giebt sich die Verbindung als die auch schon auf andere Weise dargestellte

Diphenylparabansäure = Diphenyloxalylharnstoff:

$$CO\left\{\begin{matrix} N.C_6H_5 \\ N.C_6H_5 \end{matrix}\right\}(C_2O_2)''$$

zu erkennen.

Die Bildung derselben geht dadurch vor sich, dass ein Molecül Thiocarbanilidothiooxanilid mit vier Molekülen Silbernitrat in Wechselwirkung tritt, wobei einerseits Schwefelsilber, Salpetersäure und Anilin, andererseits Diphenylparabansäure gebildet werden, wie aus folgender Gleichung erhellt:

$$C_{21}H_{17}N_3S_2O + 4AgNO_3 + H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + 2Ag_2S + 4HNO_3 + C_6H_5.NH_2.$$

Die Ableitung der Entstehung des Diphenyloxalylharnstoffes aus dem Thiocarbanilidothiooxanilid ist leicht zu erklären, derart, dass aus letzterem sich die Elemente eines Moleküls Anilin abspalten, und an die Stelle der beiden Schwefelatome Sauerstoff tritt. Diesen Vorgang erläutert die folgende Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CO.N\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CS.NH.C_6H_5)' \end{matrix}\right. \\ CS.NH.C_6H_5 \end{matrix}\right\} - (NH_2.C_6H_5 + S_2) + 2O$$

$$= \left\{\begin{matrix} CO.N.C_6H_5 \\ CO.N.C_6H_5 \end{matrix}\right\}CO.$$

Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Diphenylparabansäure.
(Dinitrophenylparabansäure.)

Diphenylparabansäure löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in rother rauchender Salpetersäure, ohne dass dabei eine bemerkbare Reaction auftritt. Trägt man die erhaltene Flüssigkeit in kaltes Wasser ein, so scheiden sich sofort kleine, weisse prismatische Nadeln ab, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind und, mit wässrigen Alkalien erhitzt, Nitroanilin liefern. Die Elementaranalyse ergab, dass der Köper:

Dinitrophenylparabansäure $C_{15}H_8N_4O_7$,

$$\left\{\begin{matrix} CO.N.C_6H_4.NO_2 \\ CO.N.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}\right\} CO, \text{ ist.}$$

Analyse:

1) Angewandt 0,2880 Grm. Substanz; erhalten 39,4 Ccm. N bei 12° und 739 Mm. Bar.

2) Angewandt 0,3781 Grm. Substanz; erhalten 0,7017 Grm. CO_2 (entspr. 0,1913 Grm. C) und 0,0838 Grm. H_2O (entspr. 0,0093 Grm. H).

Berechnet für $C_{15}H_8N_4O_7$.			Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
C_{15}	= 180	= 50,56 % C	—	50,58
H_8	= 8	= 2,21 „ H	—	2,46
N_4	= 56	= 15,73 „ N	15,83	—
O_7	= 112	= 31,50 „ O	—	—
	356	100,00		

Bildung von Oxalyltriphenylguanidin aus Thiocarbanilidothiooxanilid.

Im Vorstehenden wurde die Reaction von Silbernitrat allein auf Thiocarbanilidothiooxanilid beschrieben. Lässt man nun auf obige Verbindung salpetersaures Silber in Gegenwart von Anilin einwirken, so resultirt nicht Diphenylparabansäure, sondern ein anderes Produkt, welches am besten auf folgende Weise dargestellt wird.

Man trägt Thiocarbanilidothiooxanilid in Anilin ein, in welchem es sich (wie schon oben angeführt wurde) leicht mit

tiefrother Farbe löst. Die so erhaltene dickflüssige Lösung wird mit absolutem Alkohol verdünnt und dazu, unter Erwärmen am Rückflusskühler, langsam (in Weingeist gelöstes) Silbernitrat hinzugesetzt. Auch hier fällt, wie bei der Darstellung von Diphenylparabansäure, sofort Schwefelsilber nieder. Das überschüssige salpetersaure Silber entfernt man am besten vor dem Filtriren durch Zusatz von verdünnter wässriger Salzsäure. Aus der vom Chlor- und Schwefelsilber befreiten, dunkelroth-braun gefärbten Flüssigkeit krystallisiren schöne, gelbe Prismen, die man jedoch noch mit Wasserdämpfen behandeln muss, um sie völlig frei von etwa anhängendem Anilin zu erhalten. Zur Analyse krystallisirt man dieselben aus Alkohol um. Die Verbindung schmilzt gegen 230° und bleibt auch nach längerem Digeriren mit Thierkohle schwach gelb gefärbt.

Analyse:

1) Angewandt 0,3155 Grm. Substanz; erhalten 0,8565 Grm. CO_2 (entspr. 0,2335 Grm. C) und 0,1350 Grm. H_2O (entspr. 0,0150 Grm. H).

2) Angewandt 0,1665 Grm. Substanz; erhalten 17,6 Ccm. N bei 14° und 749 Mm. Bar.

3) Angewandt 0,4582 Grm. Substanz; erhalten 50,6 Ccm. N bei 23° und 757 Mm. Bar.

Der Körper enthielt trotz mehrfachen Umkrystallisirens noch ganz geringe Spuren von Schwefel; jedoch wurde die Analyse hiervon nicht beeinflusst: 0,3049 Grm. Substanz gaben 0,12 % S.)

Die empirische Zusammensetzung der Verbindung ist deshalb: $C_{21}H_{15}N_3O_2$.

Berechnet für $C_{21}H_{15}N_3O_2$.			Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_{21}	= 252	= 73,90 % C	74,00	—	—
H_{15}	= 15	= 4,40 „ H	4,75	—	—
N_3	= 42	= 12,31 „ N	—	12,25	12,39
O_2	= 32	= 9,39 „ O	—	—	—
	341	100,00			

Dieses Produkt liefert, wenn es mit Alkohol und Salzsäure gekocht wird. unter Abscheidung von Anilin Diphenylparabansäure.

Hierdurch giebt es sich als:

Oxalyltriphenylguanidin, $\left.\begin{array}{l}CO.N.C_6H_5\\CO.N.C_6H_5\end{array}\right\}C.(N.C_6H_5)$, zu erkennen.

Dasselbe erhielt Hofmann[1]) aus dem Cyanid des Triphenylguanidins durch Behandeln mit Salzsäure. Der Zusatz von Anilin (bei der Darstellung obiger Verbindung) hat demnach verhindert, dass, wie in der vorher mitgetheilten Reaction bei der Darstellung von Diphenylparabansäure, ein Molekül Anilin ohne Ersatz ausgetreten ist.

Die Entstehung des Oxalyltriphenylguanidins vollzieht sich jedenfalls in zwei Phasen und zwar so, dass sich zuerst eine intermediäre Verbindung bildet, indem an Stelle eines Atoms Schwefel des Thiocarbanilidothiooxanilids Phenylimid $(N.C_6H_5)$ tritt, wie aus folgender Gleichung erhellt:

I.

$$\left\{\begin{array}{l}CO.N\left\{\begin{array}{l}C_6H_5\\(CS.NH.C_6H_5)'\end{array}\right\}\\CS.NH.C_6H_5\end{array}\right. + 4\,AgNO_3 + NH_2.C_6H_5 + H_2O$$

$$= \left\{\begin{array}{l}CO.N\left\{\begin{array}{l}C_6H_5\\C(N.C_6H_5)\,NH.C_6H_5\end{array}\right.\\CS.NH.C_6H_5\end{array}\right. + Ag_2S + 2\,AgNO_3 + 2\,HNO_3 + H_2O,$$

und dass alsdann aus diesem, wahrscheinlich nicht existenzfähigen Zwischenprodukt die Elemente eines Molecüls Anilin austreten, während das zweite Schwefelatom durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird, wie folgende Gleichung zeigt:

II.

$$\left\{\begin{array}{l}CO.N\left\{\begin{array}{l}C_6H_5\\C(N.C_6H_5)NH.C_6H_5\end{array}\right.\\CS.NHC_6H_5\end{array}\right. + 2\,AgNO_3 + Ag_2S + 2\,HNO_3 + H_2O$$

$$= \left.\begin{array}{l}CO.N.C_6H_5\\CO.N.C_6H_5\end{array}\right\}C.(N.C_6H_5) + 2\,Ag_2S + 4\,HNO_3 + NH_2.C_6H_5.$$

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Thiocarbanilidothiooxanilid.

Trägt man Thiocarbinilidothiooxanilid, welches vorher sorgfältig getrocknet ist, in alkoholisches Ammoniak ein und digerirt es einige Zeit damit, so verschwindet nach und nach

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 764.

die gelbe Farbe, und der Körper löst sich langsam, unter Bildung von viel Schwefelwasserstoff, auf. Nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks und Erkalten der Lösung scheiden sich schöne, kleine, weisse Nadeln aus, welche sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Wasser lösen. Dieselben schmelzen bei 220° und sind unzersetzt sublimirbar.

Die aus Alkohol umkrystallisirte und bei 100° im Luftbade getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen.

Analyse:

1) Angewandt 0,1182 Grm. Substanz; erhalten 0,2507 Grm. CO_2 (entspr. 0,0683 Grm. C) und 0,0637 Grm. H_2O (entspr. 0,0070 Grm. H).

2) Angewandt 0,1205 Grm. Substanz; erhalten 21,8 Ccm. N bei 27° und 753 Mm. Bar.

Somit hat die Verbindung die empirische Zusammensetzung: $C_{14}H_{18}N_4O_3$.

Berechnet für $C_{14}H_{18}N_4O_3$.			Gefunden. 1.	2.
C_{14}	= 168	= 57,93 % C	57,78	—
H_{18}	= 18	= 6,20 „ H	5,92	—
N_4	= 52	= 19,34 „ N	—	19,77
O_3	= 48	= 16,55 „ O	—	—
	290	100,02		

Der Körper ist nur schwer von dem zugleich entstehenden, weiter unten beschriebenen Produkt zu trennen, ist geschmack- und geruchlos und verhält sich indifferent gegen verdünnte Säuren. Seine Entstehung sowie seine Constitution konnten nicht aufgeklärt werden.

Aus der Mutterlauge der obigen Verbindung krystallisirten als Nebenprodukt feine perlmutterglänzende Blättchen, die ebenfalls, wie das Hauptprodukt, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Wasser löslich sind. Nur mühsam konnten dieselben von den sehr feinen Nadeln, theils durch mechanisches Trennen, theils durch vielfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether ganz rein erhalten werden.

Die Blättchen enthalten noch Schwefel und haben einen charakteristischen Geruch und äusserst bitteren Geschmack. Sie schmelzen bei 130°. Die Ausbeute an diesem Nebenprodukt ist jedoch derart gering und seine Reingewinnung so schwierig, dass trotz mehrmaliger Darstellung desselben eine für die Analyse hinreichende Menge nicht erhalten werden konnte.

Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf die Verbindung: $C_{14}H_{18}N_4O_3$. (S. 14.)

Gewöhnliche Salpetersäure wirkt auf das aus Thiocarbanilidothiooxanilid durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak erhaltene Produkt nicht ein, rothe rauchende dagegen löst dasselbe bei gelindem Erwärmen völlig unter mässiger Reaction. Nach dem Verjagen der rothen Dämpfe trägt man die saure Flüssigkeit in viel kaltes Wasser ein. Sogleich fällt ein gelbliches, krystallinisches Produkt zu Boden, welches sich nur schwer in viel heissem, absolutem Alkohol, schwerer noch in kochendem Wasser, und in Aether nur spurenweise löst.

Zur Analyse wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisirt und im Luftbad bei 110° getrocknet.

Analyse:

1) Angewandt 0,1739 Grm. Substanz; erhalten 0,2936 Grm. CO_2 (entspr. 0,0800 Grm. C) und 0,0721 Grm. H_2O (entspr. 0,0080 Grm. H).

2) Angewandt 0,1898 Grm. Substanz; erhalten 32,4 Ccm. N bei 15° und 762 Mm. Bar.

Diesen Zahlen zufolge hat der Körper die empirische Zusammensetzung: $C_{13}H_{14}N_5O_6$.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_5O_6$.			Gefunden. 1.	2.
C_{13}	= 156	= 46,42 % C	46,00	—
H_{14}	= 14	= 4,16 „ H	4,60	—
N_5	= 70	= 20,83 „ N	—	20,57
O_6	= 96	= 28,59 „ O	—	—
	336	100,00		

Die Verbindung schmilzt bei 235°. Mit wässrigen

Alkalien gekocht, zersetzt sie sich unter heftiger Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Nitroanilin:

$$C_{13}H_{14}N_5O_6 + 2NaOH = (C_6H_4NO_2)NH_2 + NH_3 + H_2O + Na_2CO_3.$$

Die Constitution dieser Verbindung ist ebensowenig wie die des auf S. 14 angeführten Körpers (von der Formel $C_{14}H_{18}N_4O_3$) aufgeklärt.

II. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Monophenylthioharnstoff.

Auf Monophenylthioharnstoff wirkt Aethoxalylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Um einen zu grossen Ueberschuss des Säurechlorids zu vermeiden, wurde der Phenylthioharnstoff, wie auch bei dem Versuch mit Diphenylsulfoharnstoff geschah, in Benzol suspendirt und sodann, unter starkem Erwärmen am Rückflusskühler Aethoxalylchlorid hinzugetropft. Die Reaction war sehr unbedeutend; es entwich nur Chloräthyl, Kohlensäure konnte nicht nachgewiesen werden. Unter der Wirkung des Aethoxalylchlorids löste sich der Phenylthioharnstoff nach und nach auf, und es entstanden zwei tiefgelb gefärbte Flüssigkeitsschichten, von denen die untere zähe und von harzähnlicher Beschaffenheit, sowie auch von dunklerer Farbe war. Die obere Schicht enthielt das Benzol und war in Folge dessen dünnflüssiger und heller gefärbt. Aus beiden Lösungen waren direkt keine Krystalle zu erhalten. Um solche zu erzielen, wurde das Gemisch längere Zeit mit Alkohol gekocht, dann mit Thierkohle digerirt und langsam verdunstet.

Aus der Lösung, welche trotz längeren Erhitzens mit Thierkohle gelblich gefärbt blieb, schossen zuerst lange compacte Nadeln von weisser Farbe an, die sich durch ihren Schmelzpunkt als unveränderten Phenylthioharnstoff zu erkennen gaben. Bei dem weiteren Verdampfen des Alkohols schieden sich concentrisch gelagerte, haarfeine Nädelchen aus, welche eine sehr grosse Aehnlichkeit mit dem Thiocarbanilidothiooxanilid besassen. Die Ausbeute an der neuen Verbindung war jedoch sehr gering, da die Lösung bei weiterem Einengen stets wieder eine zähe,

harzähnliche Beschaffenheit annahm und in diesem Zustande aus derselben keine Krystalle mehr erhalten werden konnten. Der Schmelzpunkt des auf obige Weise entstandenen Produktes liegt bei 215°. Dasselbe ist stark schwefelhaltig.

Analysen:

1) Angewandt 0,2204 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 0,4551 Grm. CO_2 (entspr. 0,1241 Grm. C) und 0,0750 Grm. H_2O (entspr. 0,0080 Grm. H).

2) Angewandt 0,2408 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd u. chromsaurem Blei 0,4940 Grm. CO_2 (entspr. 0,1347 Grm. C).

3) Angewandt 0,2102 Grm. Substanz; erhalten 21 Ccm. N bei 12° und 759 Mm. Bar.

4) Angewandt 0,2241 Grm. Substanz; erhalten beim Glühen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali und nachherigem Fällen der gebildeten Schwefelsäure mit Chlorbarium 0,3100 Grm. $BaSO_4$ (entspr. 0,0428 Grm. S).

Aus diesen Zahlen ergiebt sich für den Körper die empirische Zusammensetzung: $C_{16}H_{11}N_3S_2O_2$.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3S_2O_2$.			Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
C_{16} = 192	= 56,30 %	C	55,93	56,30	—	—
H_{11} = 11	= 3,22 „	H	3,65	—	—	—
N_3 = 42	= 12,31 „	N	—	—	11,84	—
S_2 = 64	= 18,77 „	S	—	—	—	18,92
O_2 = 32	= 9,40 „	O	—	—	—	—
340	100,00					

Dieses Produkt entsteht durch Wechselwirkung von zwei Molekülen Phenylthioharnstoff und einem Molekül Aethoxalylchlorid derart, dass Chloräthyl, Ammoniak und Wasser gebildet werden, wie aus der nachstehenden Gleichung erhellt:

$$\begin{matrix} CS\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. \\ CS\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. \end{matrix} + \left\{\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix} H \\ CS.N.C_6H_5 \\ CS.N.C_6H_5 \end{matrix}\right\}(C_2O_2)'' + C_2H_5.Cl + NH_3 + H_2O.$$

Die Verbindung kann als ein Diphenyldithiobiuret aufgefasst werden, welches an Stelle zweier Wasserstoffatome Oxalyl $(C_2O_2)''$ enthält. Das Produkt ist daher mit dem Namen

Oxalyldiphenyldithiobiuret,

$$N\begin{cases}H \\ CS.N.C_6H_5 \\ CS.N.C_6H_5\end{cases}\!\!\Big\}(C_2O_2)''$$

zu bezeichnen.

Die Bildung des Oxalyldiphenyldithiobiurets aus Monophenylthioharstoff geht ähnlich vor sich, wie die des Thiocarbanilidothiooxanilids aus dem Diphenylsulfoharnstoff.

Im letzteren Fall treten die Elemente eines Moleküls Anilin aus und werden ersetzt durch Carbonyl. Bei der Darstellung von Oxalyldiphenyldithiobiuret aus Phenylthioharnstoff entsteht analog Ammoniak ($NH_2 + H$), ferner werden noch zwei weitere Wasserstoffatome durch Oxalyl $(C_2O_2)''$ ersetzt. Dieser Vorgang ist aus der oben aufgeführten Bildungsgleichung leicht ersichtlich.

Kocht man Oxalyldiphenyldithiobiuret mit wässriger Natronlauge, so löst es sich in derselben fast ganz mit gelber Farbe auf, unter Auftreten eines eigenthümlichen, süsslichen Geruches, ohne weiter bemerkbare Zersetzung oder Gasentwicklung. Auf Zusatz von Säure jedoch entsteht sofort eine lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff unter milchiger Trübung der Flüssigkeit. In der mit Essigsäure übersättigten alkalischen Lösung wurde Oxalsäure nachgewiesen.

Durch salpetersaures Silber erleidet das Oxalyldiphenyldithiobiuret keine völlige Entschwefelung. Man erhält dadurch feine, weisse Nadeln, welche noch stark schwefelhaltig sind. Die Ausbeute an diesen letzteren, sowie an dem Oxalyldiphenyldithiobiuret selbst, war eine so geringe, dass weitere Versuche mit demselben nicht ausgeführt werden konnten.

III. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Monophenylharnstoff.

Setzt man bei gewöhnlicher Temperatur zu Monophenylharnstoff Aethoxalylchlorid, so tritt keine bemerkbare Reaction ein. Bei dem Erwärmen des Gemisches jedoch löst sich der Phenylharnstoff in dem Säurechlorid unter Entwicklung

von Chloräthyl und Kohlenoxydgas auf. Aus der so erhaltenen, klaren Lösung krystallisiren zwei Produkte, zuerst seideglänzende, eng aneinander gelagerte, feine, weisse Nadeln und dann sehr dünne, weisse Blättchen. Um beide scharf von einander zu trennen, löst man das Gemenge in möglichst wenig kochendem absolutem Alkohol. Sowie die Lösung anfängt etwas zu erkalten, scheiden sich die Nadeln sofort filzartig ab, während die Blättchen langsam nach längerem Stehen auskrystallisiren.

A. Die Nadeln. (Phenylcarboxäthylharnstoff.)

Die auf obige Weise erhaltenen Nadeln lösen sich leicht in Alkalien. In der alkalischen Flüssigkeit wurde spurenweise Oxalsäure und Anilin nachgewiesen, jedoch rührte erstere Reaction vermuthlich davon her, dass die untersuchte Substanz durch vorerwähnte Blättchen verunreinigt war. Eine Bildung von Kohlensäure konnte bei dem Kochen der Nadeln mit Natronlauge nicht nachgewiesen werden. Dieselben sind leicht löslich in concentrirten Säuren und enthalten kein Chlor. Der Schmelzpunkt des mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirten Produktes liegt bei 120°.

Analyse:

1) Angewandt 0,2193 Grm. Substanz; erhalten 0,4607 Grm. CO_2 (entspr. 0,1256 Grm. C) und 0,1117 Grm. H_2O (entspr. 0,0124 Grm. H).

2) Angewandt 0,2252 Grm. Substanz; erhalten 27,6 Ccm. N bei 21° und 750 Mm. Bar.

Die Zusammensetzung des Produktes ist hiernach:

$$C_{10}H_{12}N_2O_3.$$

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_3$.				Gefunden. 1.	2.
C_{10}	= 120	= 57,69 %	C	57,27	—
H_{12}	= 12	= 5,76 „	H	5,65	—
N_2	= 28	= 13,46 „	N	—	13,60
O_3	= 48	= 23,09 „	O	—	—
	208	100,00			

Diesen Zahlen gemäss kann man die Verbindung ansehen als

Phenylcarboxäthylharnstoff oder

Phenylallophansäureäther, $CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.CO.OC_2H_5\end{cases}$,

welcher dadurch entstanden ist, dass Aethoxalylchlorid in der Weise auf Monophenylharnstoff einwirkt, dass ein aus dem letzterem austretendes Wasserstoffatom durch Carboxäthyl des Säurechlorids ersetzt wird. Bei diesem Process werden ausserdem Salzsäure und Kohlenoxyd gebildet, wie aus folgender Gleichung erhellt:

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH_2\end{cases} + \begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{cases} = CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.CO.OC_2H_5\end{cases} + CO + HCl.$$

Das früher erwähnte Auftreten von Chloräthyl bei der Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Monophenylharnstoff rührt von einer anderen Reaction her, welche neben der soeben aufgeführten stattfindet (s. u.).

B. Die Blättchen. (Monophenylparabansäure.)

Aus der Mutterlauge des Phenylallophansäureäthers krystallisiren schöne, seideglänzende Blättchen, welche sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser lösen. Dieselben sind chlorfrei und schmelzen bei 208°. Bei längerem Stehen in unbedeckten Gefässen färben sie sich durch den Einfluss der Luft röthlich. Die Ausbeute an diesem Produkt ist bedeutend kleiner als die an Phenylcarboxäthylharnstoff. Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers lieferte folgende Zahlen.

Analysen:

1) Angewandt 0,2210 Grm. Substanz; erhalten 0,4637 Grm. CO_2 (entspr. 0,1264 Grm. C) und 0,0788 Grm. H_2O (entspr. 0,0081 Grm. H).

2) Angewandt 0,2083 Grm. Substanz; erhalten 0,4381 Grm. CO_2 (entspr. 0,1136 Grm. C) und 0,0630 Grm. H_2O (entspr. 0,0070 Grm. H).

3) Angewandt 0,2815 Grm. Substanz; erhalten 36,4 Ccm. N bei 17° und 759 Mm. Bar.

Diesen Zahlen nach hat das Produkt die empirische Zusammensetzung: $C_9H_8N_2O_3$.

Berechnet für $C_9H_6N_2O_3$.				Gefunden.	
			1.	2.	3.
C_9 =	108 =	56,84 % C	57,19	56,69	—
H_6 =	6 =	3,10 „ H	3,60	3,36	—
N_2 =	28 =	14,73 „ N	—	—	14,95
O_3 =	48 =	25,36 „ O	—	—	—
	190	100,03			

Diese Verbindung reagirt in Lösung schwach sauer, ist nicht unzersetzt sublimirbar und ohne bemerkbare Veränderung in Salzsäure löslich. Dieselbe wird ferner leicht von kochenden, wässrigen Alkalien, unter Bildung eines etwas an Phenylcarbylamin erinnernden Geruches gelöst. Aus der mit Essigsäure übersättigten Flüssigkeit wird durch wässriges Chlorcalcium oxalsaurer Kalk gefällt. Anilin konnte in der alkalischen Lösung nicht nachgewiesen werden, ebenso fand eine Bildung von Kohlensäure (bei der Zersetzung des Produktes durch Natronlauge) nicht statt.

Nach obigem Verhalten scheint der Körper:

Monophenylparabansäure = Monophenyloxalylharnstoff, $CO\left\{\begin{matrix} N\,.\,C_6H_5 \\ NH \end{matrix}\right\}(C_2O_2)''$ zu sein.

Die Entstehung desselben ist dadurch zu erklären, dass sich der Monophenylharnstoff durch die Wirkung des Säurechlorids, unter Austritt von Chloräthyl und Wasser, in der Weise umsetzt, dass zwei Atome Wasserstoff des Phenylharnstoffes durch Oxalyl $(C_2C_2)''$ verdrängt werden, wie die folgende Gleichung veranschaulicht:

$$CO\left\{\begin{matrix} NH\,.\,C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix} CO\,.\,OC_2H_5 \\ CO\,.\,Cl \end{matrix}\right. = CO\left\{\begin{matrix} N\,.\,C_6H_5 \\ NH \end{matrix}\right\}(C_2O_2)'' + C_2H_5\,.\,Cl + H_2O.$$

IV. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf β-Diphenylharnstoff.

Wie Monophenylharnstoff, so wird auch der Diphenylharnstoff von Aethoxalylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Um einen übermässigen Verbrauch des Säurechlorids zu verhüten, suspendirt man den β-Diphenyl-

harnstoff in Benzol, erwärmt das Gemisch gelinde am Rückflusskühler und tropft, unter öfterem Umschwenken des Gefässes, Aethoxalylchlorid hinzu. Bei der darauf eintretenden Reaction, welche viel schwächer ist, als die bei der Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Diphenylsulfoharnstoff, entweicht nur Chloräthyl. Das neugebildete, chlorfreie Produkt besteht aus weissen glänzenden Nadeln, welche äusserst zart und verfilzt sind. Dieselben schmelzen bei 204°, lösen sich leicht in Alkohol und Aether und sind unlöslich in Wasser.

Zur Analyse wurde die Verbindnng aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° im Luftbad getrocknet.

Analyse:

1) Angewandt 0,1600 Grm. Substanz; erhalten 0,3955 Grm. CO_2 (entspr. 0,1080 Grm. C) und 0,0580 Grm. H_2O (entspr. 0,0064 Grm. H).

2) Angewandt 0,2000 Grm. Substanz; erhalten 19,2 Ccm. bei 21° und 752 Mm. Bar.

Die Verbindung hat also die Zusammensetzung:

$$C_{15}H_{10}N_2O_3.$$

Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_3$.			Gefunden. 1.	2.
C_{15}	= 180	= 67,66 % C	67,50	—
H_{10}	= 10	= 3,75 „ H	4,00	—
N_2	= 29	= 10,52 „ N	—	10,81
O_3	= 48	= 18,04 „ O	—	—
	266	99,97		

Der Körper spaltet sich durch Kochen mit wässrigen Alkalien in Anilin und Oxalsäure. Diese Reaction, in Uebereinstimmung mit dem Schmelzpunkt und der Zusammensetzung des Produktes ergiebt, dass dasselbe

Diphenylparabansäure[1]) oder Diphenyloxalylharnstoff, $CO\left\{\begin{matrix}N.C_6H_5\\N.C_6H_5\end{matrix}\right\}(C_2O_2)''$ ist.

Hieraus geht hervor, dass das Aethoxalylchlorid substituirend auf den Diphenylharnstoff gewirkt hat derart, dass

[1]) Vergl. S. 10.

das Oxalyl des Säurechlorids zwei Atome Wasserstoff des Diphenylharnstoffs, welche austreten und mit einem Sauerstoffatom Wasser bilden, ersetzt, wobei Chloräthyl frei wird. Diesen Vorgang verdeutlicht folgende Gleichung:

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}+\begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{cases}=CO\begin{Bmatrix}N.C_6H_5CO\\N.C_6H_5CO\end{Bmatrix}+C_2H_5.Cl+H_2O.$$

V. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Triphenylguanidin.

Triphenylguanidin wird von Aethoxalylchlorid, unter Bildung eines neuen Produktes, sehr heftig angegriffen. Man thut gut, auch bei diesem Versuch das Triphenylguanidin, oder wenigstens einen Theil desselben, in Benzol zu suspendiren, und, während am Rückflusskühler gelinde erwärmt wird, langsam das Säurechlorid hinzufliessen zu lassen. Sofort tritt eine äusserst energische Reaction ein, bei welcher Salzsäure in Strömen fortgeht. Aus der erhaltenen klaren Flüssigkeit schiessen kleine, gelblich gefärbte Prismen an, welche durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol ganz weiss, und zwar in concentrisch gelagerten Nadeln erhalten werden. Dieselben schmelzen bei 190°, enthalten Chlor und zersetzen sich bei längerem Aufbewahren unter Auftreten eines eigenthümlichen, schwach aromatischen Geruches. Aus der Mutterlauge obigen Körpers wurde durch Alkalien unverändertes Triphenylguanidin abgeschieden.

Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° im Luftbad getrockneten Produktes ergab folgende Zahlen.

Analyse:

1) Angewandt 0,4673 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 1,1765 Grm. CO_2 (entspr. 0,3208 Grm. C) und 0,1935 Grm. H_2O (entspr. 0,0215 Grm. H).

2) Angewandt 0,1665 Grm. Substanz; erhalten 17,6 Ccm. N bei 14° und 749 Mm. Bar.

3) Angewandt 0,3492 Grm. Substanz; erhalten 38 Ccm. N bei 11° und 746 Mm. Bar.

4) Angewandt 0,2100 Grm. Substanz; erhalten beim Glühen mit Aetzkalk und Fällen des Chlors mittelst Silbernitrat 0,0830 Grm. AgCl.

5) Angewandt 0,3528 Grm. Substanz; erhalten bei derselben Behandlung (wie 4) 0,1508 Grm. AgCl (entspr. 0,0378 Grm. Cl). Im Durchschnitt 10,22 % Chlor.

Nach diesen Zahlen hat das Produkt die empirische Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}N_3OCl$.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_3OCl$.			Gefunden. 1.	2.	3.	4. u. 5.
C_{20}	= 240	= 68,75 % C	68,55	—	—	—
H_{16}	= 16	= 4,55 „ H	4,62	—	—	—
N_3	= 42	= 12,03 „ N	—	12,25	12,13	—
O	= 16	= 4,52 „ O	—	—	—	—
Cl	= 35,5	= 10,15 „ Cl	—	—	—	10,22
	349,5	100,00				

Nach dieser Zusammensetzung, sowie den Resultaten, welche die weiter unten folgenden Versuche ergaben, scheint diese neue Verbindung das salzsaure Salz des

Carbonyltriphenylguanidins

zu sein, also eines Triphenylguanidins, in welchem an die Stelle zweier Atome Wasserstoff Carbonyl eingetreten ist:

$$C(N.C_6H_5)\left\{\begin{matrix} N.C_6H_5 \\ \}CO \\ N.C_6H_5 \end{matrix}\right. .HCl.$$

Dass diese Formel die rationelle für obige Verbindung ist, wird bestätigt durch das Verhalten der letzteren gegen alkoholische Kalilauge und nascirenden Wasserstoff (aus Natriumamalgam): beide liefern mit dem salzsauren Carbonyltriphenylguanidin wieder Triphenylguanidin.[1])

[1]) An dieser Stelle mag auf folgenden, von E. Michler und W. Keller (Ber. Berl. chem. Ges. 14, 2181) ausgeführten Versuch hingewiesen werden. Obengenannte Forscher erhielten durch längere Einwirkung von Chlorkohlenoxydgas auf Triphenylguanidin, welches in Benzol gelöst war, einen aus Schwefelkohlenstoff leicht in farblosen Tafeln krystallisirbaren Körper, der bei 134° schmolz. Nach den Zahlen der Analyse wurde er als ein „Harnstoff" von der folgenden Formel angesprochen:

$$C\begin{matrix} \diagup N.C_6H_5 \diagdown \\ -N.C_6H_5 \quad CO. \\ \diagdown N.C_6H_5 \diagup \end{matrix}$$

Die Reaction, welche bei der Entstehung des salzsauren Carbonyltriphenylguanidins vor sich geht, geschieht durch die Wechselwirkung eines Moleküls Triphenylguanidin und zweier Moleküle Aethoxalylchlorid, wobei das neue Produkt unter Abspaltung von Kohlenoxyd, Salzsäure und (vielleicht) Oxaläther, gebildet wird. Dieser Vorgang lässt sich muthmaasslich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C(N.C_6H_5)\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases} + 2\begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{cases}$$

$$= C(N.C_6H_5)\begin{cases}N.C_6H_5\\ \quad CO\\N.C_6H_5\end{cases}.HCl + CO + HCl + \begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{cases}.$$

Einwirkung von salpetersaurem Silber auf salzsaures Carbonyltriphenylguanidin.

Da durch alkoholische Kalilauge, sowie durch die Einwirkung verschiedener anderer Reductionsmittel das Entfernen der Salzsäure bezw. des Chloratoms, aus dem salzsauren Carbonyltriphenylguanidin nur unter völliger Zerlegung der Verbindung geschah, so wurde das Verhalten von Silbernitrat gegen dasselbe versucht.

Wird das salzsaure Salz des Carbonyltriphenylguanidins in Alkohol gelöst und zu der stark erwärmten Flüssigkeit in Weingeist gelöstes Silbernitrat hinzugefügt, so fällt unter geringem Aufbrausen Chlorsilber nieder. Lässt man nach dem Abfiltriren desselben im dunklen Raum auskrystallisiren,

---

Durch Kochen mit Salzsäure oder Wasser wurde dieses Produkt nicht verändert, zerfiel hingegen bei stärkerem Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure und Anilin. Das zurückgebliebene Pulver erwies sich als Carbanilid, während der salzsaure Auszug salzsaures Triphenylguanidin enthielt. Bei der trocknen Destillation des obigen Körpers resultirte Carbodiphenylimid und Anilin. Das der Bildung genannten „Harnstoffs" jedenfalls voraufgehende Chlorid:

$$C\begin{cases}N.C_6H_5.H\\N.C_6H_5\\N.C_6H_5\\ \quad | \\ \quad COCl\end{cases}$$

konnten sie, trotz vieler Versuche, nicht isoliren.

so resultiren zwei verschiedene Produkte: und zwar feine, weisse Nadeln und mit diesen gemengt, grössere, compacte, gelblich gefärbte Krystalle von octaëdrischem Habitus. Man trennt beide Körper zuerst möglichst mechanisch, digerirt dann das zurückbleibende Gemenge mit Aether, in welchem die Nadeln leicht, die Octaëder nur spurenweise löslich sind.

A. Die Octaëder.

(Salpetersaures Carbonyltriphenylguanidin.)

Die Octaëder lösen sich leicht in Alkohol, sehr schwer in kochendem Wasser. Dieselben sind chlorfrei und schmelzen constant bei 185°. Lässt man sie langsam aus Alkohol krystallisiren, so erhält man Krystalle von ziemlicher Grösse und vollkommener Durchsichtigkeit. Denselben hafteten noch Spuren von Silber an, welche aber zu gering waren, um die Analyse zu beeinflussen.

Die Substanz wurde zuerst über Schwefelsäure, dann bei 110° im Luftbad getrocknet.

Analysen:

1) Angewandt 0,2799 Grm. Substanz; erhalten 0,6534 Grm. CO_2 (entspr. 0,1782 Grm. C) und 0,1200 Grm. H_2O (entspr. 0,0133 Grm. H).

2) Angewandt 0,1821 Grm. Substanz; erhalten 0,4240 Grm. CO_2 (entspr. 0,1156 Grm. C) und 0,0770 Grm. H_2O (entspr. 0,0085 Grm. H).

3) Angewandt 0,2150 Grm. Substanz; erhalten 39,8 Ccm. N bei 17° und 754 Mm. Bar.

4) Angewandt 0,2150 Grm. Substanz; erhalten 28 Ccm. N bei 17° und 754 Mm. Bar.

Diesen Zahlen nach ist die Verbindung zusammengesetzt:

$$C_{20}H_{16}N_4O_4.$$

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4O_4$.			Gefunden. 1.	2.	3.	4.
C_{20}	= 240	= 63,82 % C	63,66	63,42	—	—
H_{16}	= 16	= 4,25 „ H	4,66	4,75	—	—
N_4	= 56	= 14,88 „ N	—	—	15,27	15,03
O_4	= 64	= 17,02 „ O	—	—	—	—
	376	99,97				

In der wässrigen Lösung dieses Körpers wurde durch die bekannte Reaction mittelst Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure Salpetersäure nachgewiesen. Hieraus

sowohl, als aus der Zusammensetzung ergiebt sich, dass das Produkt das

salpetersaure Salz des Carbonyltriphenylguanidins

$$C(N.C_6H_5)\left\{\begin{matrix} N \\ \\ N \end{matrix}\right\}\begin{matrix} .C_6H_5 \\ CO \\ .C_6H_5 \end{matrix} .HNO_3 \text{ ist.}$$

Das salpetersaure Carbonyltriphenylguanidin lieferte, mit concentrirter Salzsäure im Rohr eingeschlossen und bis auf 160° erhitzt, schöne lange, röthlich gefärbte Nadeln. Bei dem Oeffnen des Rohrs war nur ein schwacher Druck vorhanden und Kohlensäure in den ausströmenden Gasen nicht nachweisbar. Das neugebildete Produkt roch stark nach Chlorphenol, löste sich leicht in Alkohol, ohne daraus Krystalle abzuschneiden. Augenscheinlich war durch das Erwärmen mit Alkohol eine Zersetzung eingetreten, da die anfangs röthliche Flüssigkeit allmählig eine tiefbraune Färbung, sowie einen intensiven Geruch nach Bittermandelöl annahm. Leider gingen zwei Röhren verloren und zu einer neuen Darstellung war nicht genügend salpetersaures Carbonyltriphenylguanidin vorhanden, weshalb eine weitere Untersuchung des Körpers unterbleiben musste.

B. Die Nadeln.

Die vom salpetersauren Carbonyltriphenylguanidin getrennten Nadeln sind leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Sie sind chlorfrei und schmelzen bei 200°.

Analysen:

1) Angewandt 0,1016 Grm. Substanz; erhalten 0,2558 Grm. CO_2 (entspr. 0,0697 Grm. C) und 0,0452 Grm. H_2O (entspr. 0,0050 Grm. H).

2) Angewandt 0,01567 Grm. Substanz; erhalten 15 Ccm. N bei 16° und 751 Mm. Bar.

Das Produkt scheint Krystallwasser zu enthalten. Seine Zusammensetzung kann demgemäss ausgedrückt werden durch die Formel:

$$C_{15}H_{12}N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O.$$

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$.			Gefunden. 1.	2.
C_{15} =	180 =	68,96 % C	68,60	—
H_{13} =	13 =	4,98 „ H	4,92	—
N_2 =	28 =	10,72 „ N	—	11,02
$O_{2\frac{1}{2}}$ =	40 =	15,34 „ O	—	—
	261	100,00		

Ammoniak und Alkalien wirken auf diese Verbindung. selbst in ganz concentrirtem Zustande, nicht ein, ebenso-wenig verdünnte Säuren. Mit Platinchlorid war kein Doppelsalz zu erzielen.

Da die Ausbeute an diesem Produkt so gering ist, dass nur unbedeutend mehr, als zur Analyse nöthig, erhalten wurde, so mussten weitere Versuche unterbleiben. Identisch mit diesem Körper scheint der nächstfolgende zu sein.

Einwirkung von Salpetersäure auf salzsaures Carbonyltriphenylguanidin.

Setzt man zu salzsaurem Carbonyltriphenylguanidin rothe rauchende Salpetersäure, so löst sich dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne bedeutende Reaction. Bei dem Erhitzen aber tritt dieselbe plötzlich sehr stürmisch auf. Unter starker Wärmeentwicklung entweichen grosse Mengen von Untersalpetersäure und salpetriger Säure, und es resultirt eine harte, harzähnliche Masse von rothbrauner Farbe. Dieses Produkt ist äusserst schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Um die Nitrirung nicht so weit gehen zu lassen, wendet man daher besser stark concentrirte, aber nicht rauchende Salpetersäure an. In diesem Falle ist die Einwirkung nicht so energisch, und als Endprodukt wird eine syrupöse, dunkelroth gefärbte Flüssigkeit erhalten, aus welcher durch Zusatz von Wasser ein bräunlicher Körper gefällt wird, welcher sich mit blutrother Farbe und unter starkem Geruch nach Nitrobenzol in viel kochendem absolutem Alkohol löst. Es gelang jedoch nicht, aus dieser Lösung ein krystallisirtes Produkt zu erhalten.

Digerirt man dieselbe längere Zeit mit Thierkohle, so

wird sie etwas heller gefärbt, und bei dem Einengen des Alkohols werden unbedeutende Mengen feiner, weisser Nadeln erhalten, welche gewebeartig gelagert sind. Dieselben schmelzen um 200° und sind chlorfrei. In der salpetersauren Mutterlauge wurde Chlor nachgewiesen.

Die Ergebnisse der Analyse dieser Verbindung stimmen mit denen des vorher aufgeführten Körpers völlig überein.

Analysen:

1) Angewandt 0,1736 Grm. Substanz; erhalten 0,4363 Grm. CO_2 (entspr. 0,1189 Grm. C) und 0,0776 Grm. H_2O (entspr. 0,0086 Grm. H).

2) Angewandt 0,2093 Grm. Substanz; erhalten 19,8 Ccm. N bei 18° und 762 Mm. Bar.

Nach diesen Zahlen hat die Verbindung die empirische Zusammensetzung:

$$C_{15}H_{12}N_2O_2 + {}^1/_2 H_2O.$$

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_2 + {}^1/_2 H_2O$.			Gefunden. 1.	2.
C_{15}	= 180	= 68,96 % C	68,83	—
H_{13}	= 13	= 4,98 „ H	4,89	—
N_2	= 28	= 10,72 „ N	—	10,90
$O_{2^1/_2}$	= 40	= 15,34 „ O	—	—
	261	100,00		

Dieses Produkt ist genau wie das vorher aufgeführte indifferent gegen Alkalien und Säuren. Die Ausbeute war sehr gering, weshalb zur näheren Untersuchung nicht genügend Material zur Verfügung stand.

Aus diesem Grunde ist es nicht gelungen, die Entstehung und Constitution des vorerwähnten, resp. des in Rede stehenden Produktes zu ermitteln.

Um einen Gesammtüberblick über die verschiedenen Wirkungsweisen des Aethoxalylchlorids zu gewinnen, seien die einzelnen Reactionen noch einmal kurz zusammengestellt.

I. Auf Diphenylsulfoharnstoff wirkt Aethoxalylchlorid in der Weise ein, dass es, unter Spaltung in Kohlensäure und Chloräthyl, Carbonyl abgiebt, welches letztere an die Stelle von Anilid und eines, sich mit demselben zu Anilin

verbindenden, Wasserstoffatomes tritt. Dadurch entsteht, unter Betheiligung zweier Moleküle Diphenylsulfoharnstoff, die Verbindung:

$$\begin{cases} CO.N\begin{cases} C_6H_5 \\ (CS.NH.C_6H_5)' \end{cases} \\ CS.NH.C_6H_5 \end{cases},$$

welche gemäss ihrer muthmaasslichen Constitution

Thiocarbanilidothiooxanilid

genannt wurde.

Die Entstehung desselben veranschaulicht die nachstehende Gleichung:

$$\begin{matrix} CS\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} \\ CS\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} \end{matrix} + \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases} = \begin{cases} CO.N\begin{cases} C_6H_5 \\ (CS.NH.C_6H_5)' \end{cases} \\ CS.NHC_6H_5 \end{cases}$$

$$+ CO_2 + C_2H_5Cl + NH_2C_6H_5.$$

Dass diese Constitution der in Rede stehenden Verbindung zukommt, wurde durch das Verhalten derselben gegen salpetersaures Silber für sich oder in Gegenwart von Anilin bewiesen, in welchen Fällen Diphenylparabansäure, bez. Oxalyltriphenylguanidin, entsteht.

II. Die Reaction von Aethoxalylchlorid auf Monophenylthioharnstoff besteht darin, dass aus zwei Molekülen des letzteren die Elemente eines Moleküls Ammoniak ($NH_2 + H$) austreten, und ferner zwei Wasserstoffatome durch Oxalyl $(C_2O_2)''$ ersetzt werden; es resultirt die Verbindung, deren Constitution durch die Formel

$$N\begin{cases} H \\ CS.N.C_6H_5 \\ CS.N.C_6H_5 \end{cases}\!\!\Big\}(C_2O_2)''$$

ausgedrückt wird. Sie wurde demgemäss Oxalyldiphenyldithiobiuret genannt.

Ihre Entstehung erhellt aus nachstehender Gleichung:

$$\begin{matrix} CS\begin{cases} NH_2 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} \\ CS\begin{cases} NH_2 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} \end{matrix} + \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases} = N\begin{cases} H \\ CS.N.C_6H_5 \\ CS.N.C_6H_5 \end{cases}\!\!\Big\}(C_2O_2)''$$

$$+ C_2H_5.Cl + NH_3 + H_2O.$$

III. Durch Behandeln von Monophenylharnstoff mit Aethoxalylchlorid bilden sich zu gleicher Zeit zwei Produkte, in grösserer Menge

Phenylcarboxäthylharnstoff = Phenylallophansäureäther,

sodann als Nebenprodukt

Monophenylparabansäure = Monophenyloxalylharnstoff.

Die Entstehung beider wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$\text{a. } CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} + \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases} = CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.CO.OC_2H_5 \end{cases} + CO + HCl.$$

$$\text{b. } CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} + \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases} = CO\begin{cases} N.C_6H_5 \\ NH \end{cases}(C_2O_2)''$$
$$+ C_2H_5.Cl + H_2O.$$

Bei der ersten Reaction ist auffällig, dass hier Aethoxalylchlorid ganz analog dem Chlorkohlensäureäther einwirkt.

IV. Mit Diphenylharnstoff giebt Aethoxalylchlorid in glatter Reaction Diphenylparabansäure, d. i. Diphenyloxalylharnstoff, indem an die Stelle zweier Wasserstoffatome des Diphenylharnstoffs Oxalyl, $(C_2O_2)''$, tritt, also:

$$CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases} = CO\begin{cases} N.C_6H_5.CO \\ N.C_6H_5.CO \end{cases} + C_2H_5.Cl + H_2O.$$

V. Auf Triphenylguanidin endlich wirkt Aethoxalylchlorid in der Weise ein, dass zwei Atome Wasserstoff des Guanidins durch Carboxyl ersetzt werden, wodurch

Carbonyltriphenylguanidin,

und zwar das salzsaure Salz desselben, resultirt, muthmaasslich nach der folgenden Gleichung:

$$C(N.C_6H_5)\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + \begin{matrix} \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases} \\ \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases} \end{matrix}$$

$$= C(N.C_6H_5)\begin{cases} N.C_6H_5 \\ \quad CO \\ N.C_6H_5 \end{cases}.HCl + CO + HCl + \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.OC_2H_5 \end{cases}.$$

Durch die Einwirkung von Silbernitrat auf obiges Produkt wurde das salpetersaure Salz des Carbonyltriphenylguanidins erhalten.

Aus den oben zusammengestellten Reactionen ergiebt sich, dass das Aethoxalylchlorid auf analog constituirte Verbindungen in verschiedenster Weise einwirkt, dass es sogar in ein und dasselbe Produkt einerseits Carboxäthyl, andererseits Oxalyl einführt, und dass es ferner den Eintritt von Carbonyl an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff bewirken kann, unter Bildung complicirt zusammengesetzter Verbindungen. Jedenfalls zeigen diese Versuche, wie mannigfaltig die Wirkungen des Aethoxalylchlorids auf organische, stickstoffhaltige Verbindungen sind.

Leipzig, Chemisches Laboratorium.

Ueber den Einfluss der Neutralsalze und der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren;

von

J. Spohr.

1. Abhandlung.

Nachdem Prof. Ostwald in seinen Studien zur chemischen Dynamik[1]) die Untersuchungen Wilhelmy's über den zeitlichen Verlauf der Rohrzuckerinversion durch Säuren in so fruchtbarer Weise zur Ermittelung der Inversionsconstanten verschiedener Säuren benutzt und die aus letzteren errechneten Affinitätsconstanten mit den nach der „Methylacetatmethode“[2]) gefundenen in Uebereinstimmung gefunden hatte, schien es von besonderem Interesse, die Untersuchungen von

---

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 385 ff.
[2]) Das. [2] 28, 449.

Löwenthal und Lenssen[1]) über den Einfluss der Neutralsalze wieder aufzunehmen und ihren Resultaten jetzt einen präciseren Ausdruck zu geben, wozu mich Prof. Ostwald veranlasste.

Löwenthal und Lenssen haben a. a. O. in umfassender und klarer Darstellung die von ihnen ermittelten Thatsachen zusammengestellt, waren aber nicht in der Lage, einen Maassstab zum Vergleich aller Resultate einzuführen, der jetzt in den von Ostwald eingeführten Inversionsconstanten gegeben ist.

Der Einfluss der Neutralsalze bei der Rohrzuckerinv ersion ist von Löwenthal und Lenssen (a. a. O.) dahin resumirt, dass

1) mit steigender Menge der Neutralsalze die Intensität der freien Säure wächst;
2) mit steigender Menge der freien Säure die Einwirkung der Neutralsalze abnimmt;
3) mit der Dauer der Einwirkung die Differenz der Parallelversuche abnimmt;
4) mit fallender Temperatur die Einwirkung der Neutralsalze wächst;
5) die Natur der Base des Neutralsalzes von Einfluss ist;
6) die Natur der Säure von Einfluss ist;

Diese Punkte sind speciell mit Rücksicht auf die einbasischen (Mineral-) Säuren und deren Neutralsalze mit einsäurigen Basen festgestellt.

Für die zweibasischen Säuren, als deren Repräsentant die Schwefelsäure untersucht wurde, fanden sie:

1) mit steigender Menge freier Säure nimmt das — stets Platz greifende — Abstumpfungsvermögen des Neutralsalzes zu;
2) Zeit, Temperatur und Rohrzuckermenge sind von keinem Einfluss auf das Abstumpfungsvermögen der Neutralsalze.

Aus dem Angeführten ist schon zu ersehen, wie weit Löwenthal und Lenssen ihre Untersuchungen ausdehnten,

---

[1]) Dies. Journ. 85, 321 u. 401.

und doch ist das Berührte noch lange nicht Alles. Dem Verf. kam es jedoch nur darauf an, die Punkte zu berühren, an welchen er anzuknüpfen beabsichtigt hat.

Dem Verf. konnte es gar nicht in den Sinn kommen, alle vorliegenden Punkte mit einem Male in Angriff zu nehmen, da es ihm wesentlich darum zu thun war, die einzelnen Punkte genauer zu prüfen, als es von Löwenthal und Lenssen geschehen ist, sowie durch Aufstellung numerischer Relationen die einschlägigen Verhältnisse dem allgemeinen Verständniss näher zu bringen und eine Aussicht auf die Klarstellung der Affinitätswirkungen im vorliegenden Fall anzubahnen.

Der Ausgangspunkt der ausgeführten Untersuchungen war die Ermittelung der Aenderung der Inversionsconstanten verschiedener ungleich starker Säuren in Gegenwart der äquivalenten Menge ihrer Neutralsalze.

Es war vor Allem dabei zu beachten, dass die Concentration von Säure und Salz stets die gleiche blieb, und die Versuche bei genau derselben Temperatur ausgeführt wurden. Wie allgemein bekannt, nimmt die Intensität der Inversion mit wachsender Säuremenge einerseits, mit wachsender Temperatur andererseits bedeutend zu. Nach welchen Gesetzen dies geschieht, ist bisher noch nicht ermittelt. In Bezug auf den Einfluss der Verdünnung sind jedoch von Prof. Ostwald kürzlich Mittheilungen gemacht, in denen auch der Parallelismus der Resultate der Inversions- und elektrischen Widerstandsmessung zur Bestimmung der Affinitätsgrössen der Säuren klar gelegt ist. Neuerdings hat nun derselbe Forscher auch feste Grundlagen für die Gesetzmässigkeit der einschlägigen Verhältnisse gewonnen, welche demnächst zur Veröffentlichung gelangen werden. Ich führe an dieser Stelle daher nur an, dass eine einfache Proportionalität zwischen Concentration und Inversionsgeschwindigkeit nicht stattfindet. Beispielsweise zeigen die Inversionsconstanten der in nachfolgenden Untersuchungen verwandten Säuren in $^1/_4$ normaler Concentration, wie Verf. sie untersucht, eine Abweichung von -11 bis $+27\,^0/_0$ gegenüber den nach supponirter Proportionalität aus $^1/_2$ normalen Lösungen, wie Prof. Ostwald

sie untersucht, berechneten Werthen. Dabei erscheinen die stärkeren Säuren durch die Verdünnung relativ schwächer, die schwächeren dagegen relativ stärker.

Der Temperatureinfluss ist ein ungemein grosser, wurde jedoch bisher, obgleich dem Sinne nach bekannt, nie näher fixirt und daher vom Verf. in zweiter Linie bei den nachfolgenden Versuchen berücksichtigt. Die gewonnenen Resultate werden gegen Ende der Abhandlung betrachtet werden. Hier mag die Andeutung genügen, dass die Inversionsconconstanten der Säuren bei der Temperaturerhöhung von 25° auf 40° circa um das Achtfache, von 25° auf 55° circa um das Achtundvierzigfache u. s. f. in ansteigendem Verhältniss wachsen.

Nach vorigen Ausführungen war die Nothwendigkeit der Versuchsanstellung bei äquivalent-gleichen Concentrationen aller Säuren und Salze und bei ganz constanter Temperatur gegeben. Nur so konnten vergleichbare Resultate erhalten werden.

Die Versuchsanstellung selbst war im Wesentlichen die von Ostwald[1]) beschriebene, mit Abweichung in dem Gehalt der untersuchten Lösungen an Rohrzucker und Säure. In Kürze recapitulire ich dieselbe.

5 Ccm. Säure (normal) werden in einem Fläschchen von 25 Ccm. Inhalt mit 10 Ccm. Wasser verdünnt, darauf mit 5 Ccm. einer ca. 40procentigen Zuckerlösung versetzt, gut gemischt und in den Thermostat gebracht. Dieser besass im Verlauf der ganzen Arbeitszeit die Temperatur von 25° In bestimmten Intervallen wurden die Lösungen in das Polarisationsrohr gebracht, das mit einem Blechmantel umgeben war und mittelst durchfliessenden Wassers von 25° constant auf dieser Temperatur erhalten blieb, mittlerweile die durch die Lösungen erfolgende Drehung der Polarisationsebene im Laurent-Apparat durch fünf Ablesungen festgestellt, und darauf dieselben wieder in die im Thermostat befindlichen Fläschchen zurückgebracht, wo sie bis zur folgenden Beobachtung verblieben.

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 388 ff.

Die Säuren wurden, soweit möglich, äquivalent-normal angewandt, wie aus obiger Beschreibung aber ersichtlich, auf $^1/_4$ verdünnt, mithin in $^1/_4$ äquivalent-normaler Concentration zur Beobachtung gebracht. Mit jeder Säure wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, wodurch die Inversionsconstante für dieselbe sich nach der von Ostwald (a. a. O.) berechneten Tabelle leicht ergab.

Um nun den Einfluss der Neutralsalze bei der Inversion des Rohrzuckers durch verschiedene Säuren zu studiren, wurden für jede Säure zwei weitere Versuchsreihen ausgeführt. Die hierzu benutzten Lösungen wurden so hergestellt, dass erstens in denselben ebenso viel Säure, als in der ersten Versuchsgruppe vorhanden war, daneben die dieser Säuremenge äquivalente Menge Neutralsalz. Die Zuckerlösung blieb ungeändert. Es wurden demgemäss 10 Ccm. Säure mit 5 Ccm. Kalilösung (normal) versetzt, 5 Ccm. Zuckerlösung hinzugefügt, gemischt und in den Thermostat gebracht. Die Beobachtung des Inversionsganges erfolgte wie bei der ersten Versuchsgruppe beschrieben.

Die Resultate der Beobachtungen ergeben sich aus nachfolgendem Ziffernmaterial, wo t die Zeit, nach welcher beobachtet wurde, angiebt, w die beobachtete Drehung (bei der ersten Versuchsreihe, bei der zweiten und im Mittel beider), f den Functionswerth für $-\log\left[1-\frac{x}{b}\right]$ (wo b = gesammte Zuckermenge, x = die zur Zeit t invertirte Zuckermenge) und ca die Inversionsconstante für $^1/_4$ normale Säure

1) Bromwasserstoffsäure.

a. BrH in 4 Litern.

	w (Kreisgrade)				
t (Min.)	I.	II.	Mittel	f	ca
0	—	—	12,50	—	—
120	8,65	8,62	8,63	1161	9,68
330	3,92	3,89	3,90	3201	9,70
420	2,49	2,45	2,47	4069	9,69
600	0,46	0,30	0,38	5768	9,61
∞	— 3,98	— 4,00	— 3,99	—	—
					9,67

b. 2 BrH + KOH in 4 Lit.

t (Min.)	w (Kreisgrade) I.	II.	Mittel	f	ca
0	—	—	12,50	—	—
120	8,18	8,18	8,18	1297,2	10,81
335	3,07	3,06	3,06	3607,0	10,77
420	1,76	1,62	1,69	4511,2	10,74
590	— 0,42	— 0,34	— 0,38	6381,1	10,82
∞	— 4,26	— 4,20	— 4,23	—	10,78

2) Chlorwasserstoffsäure.

a. ClH in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
140	8,32	8,31	8,31	1282,8	9,16
322	4,46	4,40	4,43	2947,3	9,15
445	2,51	2,50	2,50	4095,0	9,20
560	1,12	1,10	1,11	5162,6	9,02
∞	— 3,85	— 3,91	— 3,88	—	9,13

b. 2 ClH + KOH in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
140	8,00	7,96	7,98	1374,8	9,82
322	3,80	3,92	3,86	3175,4	9,86
445	1,95	1,94	1,94	4362,6	9,80
560	0,44	0,46	0,45	5579,8	9,96
∞	— 4,14	— 4,18	— 4,16	—	9,86

3) Salpetersäure.

a. NO_3H in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
118	9,06	8,99	9,02	1031,4	8,74
334	4,37	4,32	4,35	2967,9	8,89
417	3,06	3,15	3,10	3676,1	8,81
600	0,96	0,82	0,89	5306,5	8,84
∞	— 3,95	— 3,98	— 3,96	—	8,82

b. 2 NO_3H + KOH in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
124	8,59	8,55	8,57	1168,4	9,42
334	3,83	3,75	3,79	3213,2	9,62
417	2,58	2,62	2,60	3917,0	9,39
600	0,40	0,36	0,38	5646,0	9,41
∞	— 4,15	— 4,17	— 4,16	—	9,46

4) Schwefelsäure.

a. $^1/_2\,SO_4H_2$ in 4 Lit.

t (Min.)	*w* (Kreisgrade) I.	II.	Mittel	*f*	*ca*
0	—	—	12,45	—	—
102	10,61	10,59	10,60	519,5	5,09
272,5	7,92	8,01	7,96	1388,6	5,09
399,0	6,29	6,25	6,27	2052,2	5,14
515,0	4,80	4,93	4,86	2696,0	5,23
∞	— 3,93	— 4,00	— 3,96	—	5,14

b. SO_4H_2 + KOH in 4 Lit.

0	—	—	12,45	—	—
892	3,98	4,08	4,03	3140,3	3,52
1014	3,43	3,29	3,36	3523,0	3,47
1210	2,24	2,24	2,24	4249,2	3,51
1452	0,98	1,05	1,01	5218,5	3,59
∞	— 3,93	— 3,90	— 3,91	—	3,52

5) Oxalsäure.

a. $^1/_2\,(CO.OH)_2$ in 4 Lit.

0	—	—	12,60	—	—
908	6,58	6,59	6,58	1944,3	2,14
1030	5,93	5,94	5,93	2217,3	2,15
1205	5,18	5,20	5,19	2580,2	2,14
1450	4,08	4,08	4,08	3105,2	2,14
2435	1,04	1,03	1,03	5138,8	2,11
∞	— 4,08	— 4,08	— 4,08	—	2,14

b. $(COOH)_2$ + KOH in 4 Lit.

0	—	—	13,47	—	—
1825	12,71	12,63	12,67	201,5	0,110
6250	10,96	10,76	10,86	694,5	0,111
10552	9,34	9,21	9,28	1175,5	0,111
14771	7,99	7,85	7,92	1637,6	0,111
∞	— 4,20	— 4,20	— 4,20	—	0,111

6) Essigsäure.

a. $CH_3.COOH$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
1500	12,16	12,08	12,12	101,0	0,067
12600	9,57	9,55	9,56	852,2	0,068
27000	6,78	6,82	6,80	1840,4	0,068
66000	2,09	2,08	2,08	4386,0	0,066
∞	—	—	— 4,00	—	0,067

b. $2\,CH_3.COOH + KOH$ in 4 Lit.

t (Min.)	w (Kreisgrade) I.	II.	Mittel	f	ca
0	—	—	12,50	—	—
20000	12,36	12,34	12,35	39,5	0,0019
66120	12,10	12,14	12,12	101,0	0,0015
94920	11,97	11,89	11,93	152,5	0,0016
∞	—	—	— 4,00	—	0,0017

7) Monochloressigsäure.

a. $CH_2Cl.COOH$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
497	11,24	11,12	11,18	362,0	0,729
1800	8,14	8,18	8,16	1325,0	0,736
4740	3,57	3,57	3,57	3383,8	0,714
10450	— 1,04	— 1,04	— 1,04	7461,4	0,714
∞	— 4,00	— 4,00	— 4,00	—	0,723

b. $2\,CH_2Cl.COOH + KOH$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
3837	11,14	11,06	11,10	307,0	0,080
18400	7,48	7,44	7,46	1510,2	0,082
38530	3,75	3,65	3,70	3247,4	0,084
∞	— 3,96	— 3,92	— 3,94	—	0,082

8) Dichloressigsäure.

a. $CHCl_2.COOH$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
146	10,74	10,72	10,73	496,0	3,40
317	8,88	8,90	8,89	1079,6	3,41
562	6,84	6,87	6,85	1834,5	3,26
1413	1,59	1,47	1,53	4800,7	3,40
∞	— 3,89	— 3,91	— 3,90	—	3,37

b. $2\,CHCl_2.COOH + KOH$ in 4 Lit.

0	—	—	12,55	—	—
580	9,00	8,86	8,93	1063,8	1,83
1427	4,97	5,05	5,01	2616,8	1,83
1916	3,36	3,37	3,36	3843,4	1,82
3000	0,71	0,66	0,68	5418,5	1,80
∞	— 4,13	— 4,10	— 4,11	—	1,82

9) Trichloressigsäure.

a. $CCl_3 . COOH$ in 4 Lit.

t (Min.)	*w* (Kreisgrade) I.	II.	Mittel	*f*	*ca*
0	—	—	12,50	—	—
297	6,01	5,97	5,99	2156,8	7,30
371,5	4,83	4,76	4,79	2704,8	7,28
537	2,66	2,44	2,55	3961,3	7,38
∞	— 4,07	— 4,20	— 4,13	—	7,32

b. $2 CCl_3 . COOH + KOH$ in 4 Lit.

t (Min.)	I.	II.	Mittel	*f*	*ca*
0	—	—	12,50	—	—
306	6,13	6,03	6,08	2115,2	6,91
384,5	4,96	5,00	4,98	2608,8	6,79
550,0	2,85	2,93	2,89	3739,0	6,80
∞	— 4,16	— 4,15	— 4,15	—	6,83

10) Phosphorsäure.

a. $^1/_3 PO_4 H_3$ in 4 Lit.

t (Min.)	I.	II.	Mittel	*f*	*ca*
0	—	—	12,60	—	—
895	10,14	10,21	10,17	691,0	0,772
2409	6,92	6,87	6,89	1840,4	0,764
7119	0,75	0,82	0,79	5444,0	0,765
9602	— 0,87	— 0,84	— 0,85	7300,4	0,760
∞	— 3,95	— 3,91	— 3,93	—	0,765

b. $^2/_3 PO_4 H_3 + KOH$ in 4 Lit.

t (Min.)	I.	II.	Mittel	*f*	*ca*
0	—	—	13,34	—	—
6800	13,14	13,16	13,15	47,2	0,007
18400	12,96	12,97	12,96	95,0	0,007
24300	12,71	12,63	12,67	168,0	0,007
∞	—	—	4,00	—	0,007

11) Phosphorige Säure.

a. $^1/_2 POH(OH)_2$ in 4 Lit.

t (Min.)	I.	II.	Mittel	*f*	*ca*
0	—	—	13,52	—	—
1327	5,81	5,87	5,84	2471,2	1,86
1768	4,25	4,36	4,30	3196,1	1,81
4188	— 1,33	— 1,36	— 1,34	7945,5	1,89
4800	— 1,96	— 1,92	— 1,94	8975,6	1,87
∞	— 4,17	— 4,19	— 4,18	—	1,86

b. POH(OH)$_2$ + KOH in 4 Lit.

t (Min.)	*w* (Kreisgrade) I.	II.	Mittel	*f*	*ca*
0	—	—	13,52	—	—
12840	13,40	13,36	13,38	38,6	0,003
17400	13,22	13,18	13,20	52,0	0,003
∞	—	—	— 4,18	—	0,003

12) Unterphosphorige Säure.

a. POH$_2$(OH) in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
147	10,60	10,65	10,62	529,0	3,599
314	8,76	8,78	8,77	1120,4	3,568
579	6,39	6,44	6,41	2015,8	3,485
1432	1,22	1,17	1,19	5080,4	3,548
∞	— 3,90	— 3,90	— 3,90	—	3,55

b. 2 POH$_2$(OH) + KOH in 4 Lit.

0	—	—	12,55	—	—
605	8,65	8,71	8,68	1149,6	1,95
1444	4,76	4,85	4,80	2722,3	1,88
1921	3,24	3,23	3,23	3566,0	1,86
3032	0,44	0,45	0,44	5650,8	1,86
∞	— 4,08	— 4,11	— 4,09	—	1,89

13) Selensäure.

a. $^1/_2$ SeO$_4$H$_2$ in 4 Lit.

0	—	—	13,73	—	—
115	11,26	11,26	11,26	650,5	5,66
360	7,08	7,05	7,06	2045,2	5,68
562	4,48	4,42	4,45	3211,4	5,71
1458	— 1,47	— 1,46	— 1,46	8395,0	5,76
∞	— 4,02	— 4,04	— 4,03	—	5,70

b. SeO$_4$H$_2$ + KOH in 4 Lit.

0	—	—	13,73	—	—
182	11,50	11,46	11,48	580,5	4,39
370	8,01	8,02	8,01	1662,7	4,49
560	5,90	5,83	5,86	2500,6	4,46
1424	— 0,09	— 0,25	— 0,17	6440,0	4,52
∞	— 4,25	— 4,24	— 4,25	—	4,46

14) Kieselfluorwasserstoffsäure.

a. $^1/_2\ SiFl_6H_2$ in 4 Lit.

t (Min.)	w (Kreisgrade) I.	II.	Mittel	f	ca
0	—	—	13,73	—	—
410	9,14	9,14	9,14	1289,4	3,14
600	7,55	7,40	7,47	1873,1	3,12
1455	2,30	2,33	2,31	4426,2	3,04
1950	0,36	0,37	0,36	5989,4	3,07
∞	— 4,15	— 4,14	— 4,14	—	3,09

b. $SiFl_6H_2 + KOH$ in 4 Lit.[1])

t (Min.)	I.	II.	Mittel	f	ca
0	—	—	13,73	—	—
1800	11,66	11,60	11,63	542,5	0,30
4200	8,99	8,95	8,97	1345,4	0,32
8788	5,45	5,40	5,42	2716,0	0,31
17630	0,47	0,51	0,49	5865,8	0,33
∞	—	—	— 4,14	—	0,32

15) Aethylsulfonsäure.

a. $C_2H_5.SO_3H$ in 4 Lit.

t (Min.)	I.	II.	Mittel	f	ca
0	—	—	13,67	—	—
81	10,90	11,04	10,97	715,5	8,83
252	6,69	6,76	6,72	2153,5	8,54
440	3,22	3,47	3,35	3772,0	8,57
∞	— 4,10	— 4,12	— 4,11	—	8,65

b. $2\,C_2H_5.SO_3H + KOH$ in 4 Lit.

t (Min.)	I.	II.	Mittel	f	ca
0	—	—	13,67	—	—
89,5	10,67	10,77	10,72	784,0	8,76
263,0	6,00	6,25	6,12	2385,9	9,07
461,0	2,56	2,70	2,63	4180,0	9,07
∞	— 4,28	— 4,10	— 4,19	—	8,97

16) Isäthionsäure.

a. $C_2H_4OH.SO_3H$ in 4 Lit.

t (Min.)	I.	II.	Mittel	f	ca
0	—	—	13,67	—	—
106	10,25	10,27	10,26	919,8	8,68
278	6,04	6,06	6,05	2414,5	8,69
470	2,88	2,82	2,85	4039,5	8,59
∞	— 4,20	— 4,20	— 4,20	—	8,65

[1]) Eine geringe Fällung von Kieselfluorkalium war in beiden Versuchen entstanden. Die Genauigkeit der Bestimmung ist dadurch in geringem Maasse beeinträchtigt.

b. $2\,C_2H_4OH.SO_3H + KOH$ in 4 Lit.

t (Min.)	*w* (Kreisgrade) I.	II.	Mittel	*f*	*ca*
0	—	—	13,67	—	—
123	9,59	9,54	9,56	1128,0	9,17
290	5,49	5,57	5,53	2621,6	9,04
488	2,22	2,23	2,22	4401,0	9,02
∞	— 4,31	— 4,28	— 4,29	—	9,08

17) Phenylsulfonsäure.

a. $C_6H_5.SO_3H$ in 4 Lit.

0	—	—	13,67	—	—
131,5	9,34	9,31	9,32	1203,6	9,15
306,0	5,22	5,21	5,21	2763,4	9,03
504,5	1,94	2,00	1,97	4573,2	9,06
∞	— 4,28	— 4,32	— 4,30	—	9,08

b. $2\,C_6H_5.SO_3H + KOH$ in 4 Lit.

0	—	—	13,67	—	—
141,5	8,69	8,77	8,73	1389,2	9,82
316,0	4,33	4,37	4,35	3154,7	9,98
515,0	1,27	1,22	1,24	5067,4	9,84
∞	— 4,42	— 4,34	— 4,38	—	9,88

18) Methylendisulfonsäure.

a. $^1/_2\,CH_2.(SO_3H)_2$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
340	4,16	4,18	4,17	3011,8	8,86
446,5	2,58	2,74	2,66	3901,8	8,74
585,5	0,90	1,07	0,98	5143,0	8,78
∞	— 4,08	— 4,12	— 4,10	—	8,79

b. $CH_2(SO_3H)_2 + KOH$ in 4 Lit.

0	—	—	12,50	—	—
186	6,63	6,79	6,71	1847,5	9,93
276,5	4,80	4,95	4,87	2648,8	9,58
429,0	2,29	2,35	2,32	4080,2	9,51
∞	— 4,19	— 4,24	— 4,21	—	9,67

Um einen Ueberblick der gewonnenen Resultate zu erleichtern, stelle ich sie im Folgenden zusammen unter gleichzeitiger Notirung des procentalen Wachsthums resp. der procentalen Abnahme der Inversionsconstanten durch die

Gegenwart ihrer Neutralsalze, zunächst nach der Stärke der Säuren geordnet.

Tabelle I.

Untersuchte Säure	Basicität der Säure	Gef. Inversionsconst.		Procentale Aenderung der Constanten
		der Säure an sich	d. Säure + Neutralsalz	
Bromwasserstoffsäure .	einbas.	9,67	10,78	+ 11,5
Chlorwasserstoffsäure .	„	9,13	9,86	+ 8,0
Phenylsulfonsäure . .	„	9,08	9,88	+ 8,8
Methylendisulfonsäure .	zweibas.	8,79	9,67	+ 10,0
Salpetersäure	einbas.	8,82	9,46	+ 7,3
Isaethionsäure	„	8,65	9,08	+ 5,0
Aethylsulfonsäure . .	„	8,65	8,97	+ 3,7
Trichloressigsäure . .	„	7,32	6,83	— 6,7
Selensäure	zweibas.	5,70	4,46	— 21,8
Schwefelsäure	„	5,14	3,52	— 31,5
Unterphosphorige Säure	einbas.	3,55	1,89	— 46,8
Dichloressigsäure . .	„	3,37	1,82	— 46,0
Kieselfluorwasserstoffs.	zweibas.	3,09	0,32	— 89,7
Oxalsäure	„	2,14	0,111	— 94,8
Phosphorige Säure . .	„	1,86	0,003	— 99,9
Phosphorsäure	dreibas.	0,765	0,007	— 99,1
Monochloressigsäure .	einbas.	0,723	0,082	— 88,7
Essigsäure	„	0,067	0,0017	— 97,5

Bei näherer Betrachtung vorstehender Tabelle ist nun schon ersichtlich, dass mit der Abnahme der Inversionsconstanten, d. h. mit anderen Worten der Stärke der Säuren, auch die Wirkung der Neutralsalze auf positivem Gebiete abnimmt, bald in das negative überschlägt und hier mit weiterer Abnahme der Constanten in negativem Sinne, also schwächend, schnell wächst. Eine Stetigkeit für alle Säuren zusammen hat nicht statt, giebt sich jedoch wohl zu erkennen, wenn wir die ein- und mehrbasischen Säuren trennen. Wir erhalten dann für die ein- und zweibasischen Säuren nachstehende Tabellen:

Tabelle II.

Untersuchte Säure (einbasisch)	Inversionsconstante		Procentale Aenderung der Constanten
	der Säure	von Säure + Salz	
Bromwasserstoffsäure . .	9,67	10,78	+ 11,5
Chlorwasserstoffsäure . .	9,13	9,86	+ 8,0
Phenylsulfonsäure	9,08	9,88	+ 8,8
Salpetersäure	8,82	9,46	+ 7,3
Isaethionsäure	8,65	9,08	+ 5,0
Aethylsulfonsäure	8,65	8,97	+ 3,7
Trichloressigsäure	7,32	6,83	− 6,7
Unterphosphorige Säure .	3,55	1,89	− 46,8
Dichloressigsäure	3,37	1,82	− 46,0
Monochloressigsäure . . .	0,723	0,082	− 88,7
Essigsäure	0,067	0,0017	− 97,5

Tabelle III.

Untersuchte Säure (zweibasisch)	Inversionsconstante		Procentale Aenderung der Constanten
	der Säure	von Säure + Salz	
Methylendisulfonsäure . .	8,79	9,67	+ 10,0
Selensäure	5,70	4,46	− 21,8
Schwefelsäure	5,14	3,52	− 31,5
Kieselfluorwasserstoffsäure .	3,09	0,32	− 89,7
Oxalsäure	2,14	0,111	− 94,8
Phosphorige Säure . . .	1,86	0,003	− 99,9

Da die einfache numerische Relation uns noch nicht deutlich genug die Verschiedenheit der Verhältnisse bei den ein- und zweibasischen Säuren aufdeckt, so ist die graphische Darstellung geboten. In der angefügten Tafel I sind nun die Inversionsconstanten der ein- und zweibasischen Säuren ihrem numerischen Werthe nach auf der Ordinatenachse aufgetragen, die Inversionsconstanten derselben Säure bei Gegenwart ihrer Neutralsalze auf der Abscissenachse. Verbindet man die so erhaltenen Curvenpunkte für die einbasischen Säuren, so ist die Stetigkeit ihrer Aufeinanderfolge unter fortlaufender Verkleinerung ihrer Tangentenwinkel in die Augen springend.

Man kann daher wohl mit gutem Grund annehmen, dass „bei den einbasischen Säuren die Einwirkung der Neutralsalze einsäuriger Basen mit diesen Säuren eine einfache Function ihrer Inversions-, allgem. ihrer Affinitätsconstanten ist."

Die gefundenen Curvenpunkte gehören augenscheinlich einer Parabel an, deren allgemeine Gleichung

$$(y + \alpha)^2 = p\,(x + \beta)$$

den Beziehungen der Constanten (von Säure und von Säure + Salz) unter einander gut entspricht.

Ich verzichte zunächst noch darauf, eine Berechnung von α, β und p zu geben, bevor die für die Kalisalze erhaltenen Relationen auch für andere Basen erwiesen sind und durch Versuche bei verschiedenen Temperaturen und Concentrationen sich auch herausgestellt hat, inwieweit letztere jene Relationen ändern.

Es kam zunächst nur darauf an, zu constatiren, ob die zuerst von Löwenthal und Lenssen a. a. O., nachher von Ostwald[1]) mitgetheilte Beeinflussung der Säuren in ihren Affinitätswirkungen durch ihre Neutralsalze bei der Rohrzuckerinversion durch verschiedene Säuren stets statthat, und ob sich dabei Regelmässigkeiten zeigen. Letzteres ist, soweit es sich um einbasische Säuren handelt, wohl evident, wenn man die Untersuchungsergebnisse auf Tafel I überblickt.

Anders verhält es sich mit den mehrbasischen Säuren, von denen nur die zweibasischen, weil allein zahlreich genug untersucht, discutirt werden können. Analog dem Vorgang für die einbasischen Säuren sind auf Tafel I auch für die zweibasischen die Punkte construirt, welche die Abhängigkeit der Inversionsconstanten bei Gegenwart der Neutralsalze von den Inversionsconstanten der Säuren allein anschaulich machen sollen. Dieselben liegen in so unregelmässiger Aufeinanderfolge (durch die gestrichelte Linie auf Tafel I angedeutet), dass an eine regelmässige Abhängigkeit derselben von der Grösse der Inversionsconstanten der Säuren (y allein nicht zu denken ist. Es kann dies nicht Wunder

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 209.

nehmen, da der einfache Process der Inversion, wie er bei den einbasischen Säuren verläuft, sich bei den zweibasischen dadurch complicirt, dass die Einwirkung der freien Säure auf das hinzugefügte Neutralsalz auf den ganzen Process natürlich integrirend auftritt und in ihrem Effect von dem Charakter des entstehenden sauren Salzes abhängig ist. Je nachdem dieses stabiler oder weniger stabil in wässriger Lösung ist, wird der Einfluss, den es ausübt, sich von den Verhältnissen bei den einbasischen Säuren entfernen oder sich denselben nähern.

Interessante Aufschlüsse über die Vorgänge bei der Rohrzuckerinversion durch Säuren in Gegenwart ihrer Neutralsalze wird man, wie erklärlich, wohl erst dann erwarten können, wenn dieselben unter den verschiedenartigsten Bedingungen in weiten Grenzen klar gelegt sein werden. Es galt, Schritt vor Schritt diesem Ziele näher zu kommen. Vor Allem schien die Abänderung der Temperatur geeignet, zur Klärung der Frage ein gewichtiges Moment darzubieten. Diese wurde daher vom Verf. zuerst berücksichtigt.

Wie schon eingangs bemerkt, sind präcise Angaben über den Einfluss der Temperatur bisher noch nicht geliefert, und war derselbe daher zunächst bei Anwendung der verschiedenen Säuren zu fixiren.

Mit dem Umfang der Arbeit war eine möglichst einfache Versuchsanstellung bedingt, die auch andererseits deshalb nothwendig war, weil besondere Vorrichtungen nicht in Anwendung gebracht werden konnten. Die Genauigkeit der Resultate wird jedoch genügen, um die gewünschten Anhaltspunkte für den Einfluss der Temperatur bei der Rohrzuckerinversion durch Säuren zu geben.

War bisher eine Temperatur von 25° in Anwendung gekommen, so wurde dieselbe nunmehr zunächst auf 40°, dann auf 55° und endlich auf 70° erhöht. Vorversuche hatten ergeben, dass die Kürze der Inversionszeit bei den stärkeren Säuren und erhöhter Temperatur den Fehler, der durch Wirkung der Temperatur an sich auf den Rohrzucker hervorgebracht wird, verschwinden lässt. Bei den schwächeren Säuren ist wiederum diese Einwirkung auf den Rohrzucker

an sich so gering, dass dieselbe auch bei den relativ grösseren Zeiträumen, die zur Inversion erforderlich sind, nicht in Betracht kommt.[1])

Die zu untersuchenden Flüssigkeiten blieben während der Versuche im Beobachtungsrohr eines kleinen Laurent'schen Polarisationsapparates, welcher mit einem Nonius versehen war, der die Ablesung in Hundertstel-Graden möglich machte. Das Beobachtungsrohr war mit einem Blechmantel umgeben, welcher die constante Umspülung des Rohres durch Wasser von der bestimmten Versuchstemperatur gestattete. Der Blechmantel war zweifach mit Sammt bezogen, um den Wärmeverlust auf ein Minimum zu reduciren. Das durchfliessende Wasser kam von einem Thermostaten, der — mit Membranregulirung versehen — bei den höheren Temperaturen auf längere Zeiträume nicht tadellos wirkte, jedoch während der kurzen Dauer der Beobachtungen (30—90 Min.) keine erheblichen Schwankungen zeigte. Das durchfliessende Wasser floss in ein Gefäss von mit dem Thermostaten gleicher Grösse und wurde in demselben auch auf der Versuchstemperatur erhalten. Von Zeit zu Zeit wurde, sobald der Thermostat sich merklich geleert hatte, das Wasser aus jenem Gefäss in diesen zurückgeschöpft.

Die verwandten Lösungen waren genau, wie die bei 25°, gemischt, also auf 5 Cc. Normal-Säurelösung 10 Cc. Wasser und 5 Cc. Zuckerlösung.

Bei 40° ergaben sich folgende Resultate:

1) Bromwasserstoffsäure.

Br$\overset{\cdot}{H}$ in 4 Lit.

Versuch I.

t (Min.)	*w* (Kreisgrade)	*f*	*ca*
0	10,39	—	—
15	7,32	1132,6	75,5
30	4,95	2268,3	75,6
50	2,66	3749,0	75,0
∞	— 2,98	—	75,4

[1]) Es ist hier die Wirkung auf den Rohrzucker gemeint, welche sich in schwächerer oder stärkerer Bräunung der Lösungen äussert.

Versuch II.

t (Min.)	w (Kreisgrade)	f	ca
0	9,77	—	—
15	6,80	1126,5	75,1
25	5,20	1881,0	75,2
45	2,72	3394,0	75,4
55	1,77	4149,8	75,4
∞	— 3,23	—	75,3

2) Aethylsulfonsäure.

$C_2H_5 . SO_3H$ in 4 Lit.

Versuch III.

0	8,41	—	—
15	5,92	1055,8	70,4
21	5,09	1473,2	70,1
30	3,95	2121,5	70,7
35	3,38	2486,3	71,0
∞	— 3,13	—	70,5

3) Trichloressigsäure.

$CCl_3 . COOH$ in 4 Lit.

Versuch IV.

0	7,07	—	—
25	4,05	1513,8	60,5
35	3,16	2083,7	59,5
45	2,42	2681,6	58,3
50	2,01	2951,6	59,0
∞	— 3,19	—	59,3

4) Dichloressigsäure.

$CHCl_2 . COOH$ in 4 Lit.

Versuch V.

0	6,99	—	—
25	5,53	678,5	27,1
40	4,75	1090,0	27,2
45	4,56	1196,8	26,6
50	4,33	1328,6	26,8
55	4,09	1471,4	26,7
∞	— 3,10	—	26,8

5) Methylendisulfonsäure.

1/2 $CH_2 . (SO_3H)_2$ in 4 Lit.

Versuch VI.

t (Min.)	*w* (Kreisgrade)	*f*	*ca*
0	9,16	—	—
15	6,38	1107,4	73,8
25	4,90	1837,3	73,5
35	3,71	2528,4	72,2
45	2,63	3268,2	72,6
55	1,75	3979,0	72,3
∞	— 3,19	—	72,9

6) Schwefelsäure.

1/2 SO_4H_2 in 4 Lit.

Versuch VII.

0	12,16	—	—
32	8,28	1277,0	40,6
50	6,41	2058,5	41,2
71	4,75	2894,5	41,3
90	3,54	3625,0	40,3
∞	— 3,07	—	40,8

7) Oxalsäure.

1/2 $(COOH)_2$ in 4 Lit.

Versuch VIII.

0	5,99	—	—
15	5,49	243,0	16,2
25	5,12	432,5	17,3
35	4,82	591,5	16,9
45	4,53	751,5	16,7
∞	— 3,20	—	16,8

8) Phosphorsäure.

1/3 PO_4H_3 in 4 Lit.

Versuch IX.

0	7,33	—	—
13,5	7,14	79,0	5,87
30,0	6,92	172,5	5,73
42,5	6,74	250,0	5,88
55,0	6,59	316,5	5,75
∞	— 3,20	—	5,81

Es würde zu weit führen, auch für die übrigen Temperaturen die Rechnungen vollständig aufzuführen. Es genügt an dem Vorigen, um zu ersehen, wie mit der erhöhten Temperatur die Schwierigkeit, sehr übereinstimmende Zahlen zu erhalten, wächst, wenn auch im Grossen und Ganzen die Beziehungen sich deutlich erkennen lassen, wie wir gleich sehen werden.

Ich lasse zunächst eine Tabelle folgen, welche die aufgeführten Resultate beisammen enthält, dazu noch die bei 55° und 70° erhaltenen und die früher für die Temperatur von 25° ermittelten.

Tabelle IV.

Säure	Inversionsconstante bei			
	25°	40°	55°	70°
Bromwasserstoffsäure .	9,67	75,35	491,5	—
Aethylsulfonsäure . .	8,65	70,5	—	—
Trichloressigsäure . .	7,32	59,3	—	—
Dichloressigsäure . .	3,37	26,8	163,6	—
Essigsäure	0,067	0,537	—	—
Methylendisulfonsäure .	8,79	72,9	—	—
Schwefelsäure	5,14	40,8	251,5	—
Oxalsäure	2,14	16,8	—	—
Phosphorsäure	0,765	5,81	35,5	182,3

Schon bei oberflächlicher Betrachtung der Tabelle lässt sich eine Gleichmässigkeit in der Aenderung der Constanten durch die Temperatursteigerung nicht verkennen. Dieselbe ist nun thatsächlich auch vorhanden. Bei sämmtlichen einbasischen Säuren beträgt die Inversionsconstante bei 40° das 7,8—8,2fache, von den Inversionsconstanten bei 25°, bei 55° das 48,5—50,8fache. Bei den zweibasischen Säuren sind fast genau dieselben Verhältnisse, Phosphorsäure zeigt dagegen das kleinste Verhältniss, und zwar bei 40° das 7,6fache und bei 55° das 46,4fache von der Constanten bei 25°.

Die Schwankungen rühren offenbar von Nebenumständen her, wesentlich wohl von der Affinitätswirkung zwischen Säure und Wasser, welche bei den verschiedenen Säuren sich verschieden stark geltend macht. Wir werden später

sehen, dass die Phosphorsäure bei höherer Temperatur durch die halbe äquivalente Menge Kali ihre invertirende Kraft ganz verliert. Aehnlich, nur in bedeutend geringerem Maasse, wird sie wohl auch vom Wasser selbst mehr als die anderen Säuren in ihrer Inversionsfähigkeit beeinflusst, woraus sich die relativ geringere Zunahme der Inversionsconstanten mit Erhöhung der Temperatur erklärt.

Was nun die Zunahme der Inversionsconstanten in Summa anlangt, so ist klar ersichtlich, dass dieselbe stetig fortläuft, ebenso deutlich zeigt sich aber auch die Abnahme dieser stetigen Steigerung für die einzelnen Temperaturintervalle. Während bei den ersten 15° Steigerung die Constanten am Anfang und am Ende des Intervalles sich wie 1 : 8 verhalten, wird dieses Verhältniss bei weiteren 15° Steigerung wie 1 : 6 und bei der letzten beobachteten 15°-Steigerung wie 1 : 5. Dass dies in gleichem Sinne fortgeht, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Es fragt sich nun, wie die gefundenen Resultate sich graphisch darstellen lassen. Die Tafel II giebt die Aufklärung. Die Inversiontconstanten sind auf der Abscissenachse, die Temperaturen auf der Ordinatenachse aufgetragen. Die Regelmässigkeit und Analogie der Aufeinanderfolge der Curvenpunkte ist wohl evident.

Handelt es sich darum, dieser Regelmässigkeit eine mathematische Formulirung zu geben, so entspricht dem rapiden Wachsen der Constanten, sowie dem Verlauf der Curvenpunkte augenscheinlich die Exponentialgleichung

$$x = a^y,$$

wo x die Inversionsconstante bei der Temperatur y repräsentirt, a den Factor des Energiewachsthums mit der Temperatur und zwar pro Grad. Dennoch genügt diese einfachste Form der Gleichung den thatsächlichen Verhältnissen nicht, da ihr zufolge die Inversionsconstanten für alle Säuren bei derselben Temperatur gleich sein müssten, was keineswegs der Fall ist. Es muss also noch ein Factor hinzutreten, der dieser Ueberlegung Ausdruck giebt. Am geeignetsten bilden wir denselben ebenfalls als Potenz von a und haben demnach

$$x = a^y . a^b$$
d. h. $x = a^{y+b}$.

Sehen wir nun nach, ob für je zwei zusammenhängende x und y die Basis a und der Exponent b constant sind, so haben wir zu deren Berechnung die Gleichungen

$$x_1 = a^{y1+b} \quad \text{und} \quad x_2 = a^{y2+b}$$

oder $\log x_1 = (y_1 + b) \log a$ und $\log x_2 = (y_2 + b) \log a$,

woraus
$$b = \frac{y_2 \log x_1 - y_1 \log x_2}{\log x_2 - \log x_1}$$
und $$\log a = \frac{\log x_1 - \log x_2}{y_1 - y_2}.$$

Es ergeben sich mit Hilfe derselben nachfolgende Werthe:

Basis a.

für	BrH	$CCl_2H.COOH$	PO_4H_3	SO_4H_2
$y_1 = 25 y_2 = 40$	1,147	1,148	1,143	1,135
$y_1 = 25 y_2 = 45$	1,142	1,142	—	—
$y_1 = 25 y_2 = 50$	1,142	1,140	—	—
$y_1 = 25 y_2 = 55$	1,140	1,138	1,137	1,123
$y_1 = 25 y_2 = 70$	—	—	1,130	—

Exponent b.

für	BrH	$CCl_2H.COOH$	PO_4H_3	SO_4H_2
$y_1 = 25 y_2 = 40$	− 8,4	− 16,2	− 27,0	− 15,1
$y_1 = 25 y_2 = 45$	− 8,0	− 15,8	—	—
$y_1 = 25 y_2 = 50$	− 7,9	− 15,7	—	—
$y_1 = 25 y_2 = 55$	− 7,7	− 15,6	− 27,1	− 14,3
$y_1 = 25 y_2 = 50$	—	—	− 27,2	—

Durch welchen Einfluss die Basis a und der Potenzexponent b in den ersichtlichen Grenzen variiren, ist mir nicht erklärlich; ich unterlasse daher auch eine weitere Discussion der gegebenen Beziehungen, bis sichere Anhaltspunkte dafür gefunden sein werden. Soviel steht jedoch nach den vorliegenden Untersuchungen fest, dass die aufgestellte Beziehung

$$x = a^y . a^b \text{ oder } x = a^y . \text{Const.}$$

dem wahren Sachverhalt sehr nahe kommt, mithin auch „ein allgemeiner gesetzmässiger Zusammenhang zwischen Inversionsgeschwindigkeit resp. Affinitätsintensität und Temperatur besteht“.

Zu meinem eigentlichen Thema: dem Einfluss der Neutralsalze zurückkehrend, kann ich mich nach vorigen Ausführungen jetzt darauf beschränken, die Versuchsergebnisse über die Grösse der Inversionsconstanten der Säuren in Gegenwart ihrer Kalisalze bei steigender Temperatur zu verzeichnen. Zum Vergleich stehen die der Säuren an sich daneben.

Tabelle V.

Säure	Temperatur	Inversionsconstante		Procentale Aenderung
		der Säure	der Säure + Salz	
Bromwasserstoffsäure .	25°	9,67	10,78	+ 11,5
	40°	75,35	82,55	+ 9,6
	55°	491,5	517,6	+ 5,3
Aethylsulfonsäure . .	25°	8,65	8,97	+ 3,7
	40°	70,5	72,9	+ 3,4
Trichloressigsäure . .	25°	7,32	6,83	— 6,7
	40°	59,3	54,6	— 7,9
Dichloressigsäure . .	25°	3,37	1,82	— 46,0
	40°	26,8	12,2	— 54,5
	55°	163,6	69,6	— 57,4
Essigsäure	25°	0,067	0,0017	— 97,4
	40°	0,537	0,0081	— 98,5
Methylendisulfonsäure .	25°	8,79	9,67	+ 10,0
	40°	72,9	78,0	+ 7,0
Schwefelsäure	25°	5,14	3,52	— 31,5
	40°	40,8	23,5	— 42,4
Phosphorsäure	25°	0,765	0,007	— 99,9
	40°	5,81	0,000	—100,0

Zur deutlicheren Uebersicht füge ich der vorigen Tabelle eine weitere mit alleiniger Verzeichnung der procentalen Aenderung bei bestimmter Säure und Temperatur hinzu.

Tabelle VI.

Untersuchte Säure	Procentale Aenderung bei		
	25°	40°	55°
Bromwasserstoffsäure . .	+ 11,5	+ 9,6	+ 5,3
Aethylsulfonsäure	+ 3,7	+ 3,4	—
Trichloressigsäure	— 6,7	— 7,9	—
Dichloressigsäure	— 46,0	— 54,5	— 57,4
Essigsäure	— 97,4	— 98,5	—
Methylendisulfonsäure . .	+ 10,0	+ 7,0	—
Schwefelsäure	— 31,5	— 42,4	—
Phosphorsäure	— 99,9	—100,0	—

Ueberblicken wir die verzeichneten Resultate, so finden wir kein wohl ausgeprägtes Merkmal zum Unterschied der ein- und mehrbasischen Säuren. Bei beiden Gruppen sehen wir eine stufenweise Verringerung des stärkenden Einflusses der Neutralsalze bei den starken Säuren und eine ebenso fortlaufende Steigerung des schwächenden Einflusses der Neutralsalze bei den schwachen Säuren mit Erhöhung der Temperatur Platz greifen.

Es ist dabei nicht zu verkennen, dass der Verlauf dieses Vorganges bei den mehrbasischen Säuren ein beschleunigterer ist, als bei den einbasischen, gleichwie auch bei derselben Temperatur die Schwächung der schwächeren zweibasischen Säuren durch ihre Neutralsalze bedeutender ist, als bei den gleich starken einbasischen Säuren.

Das Ziel der nächsten Versuche wird die Abänderung der Salzmenge einerseits, der Wassermenge andererseits bilden, woran sich dann die Discussion der gesammten Resultate anreihen soll, welche hier verfrüht wäre.

Ich kann diese Mittheilungen nicht schliessen, ohne Hrn. Prof. Dr. Ostwald für seine überaus liebenswürdige Unterstützung nach jeder Richtung bei vorliegender Arbeit, welche seiner Anregung zufolge entstanden ist, zu danken.

Riga, Polytechnicum, Mai 1885.

Benzyläther bromirter Nitrophenole und ihr Verhalten bei der Reduction;

von

Georg Roll und **O. Hölz.**

(Mittheilung von **W. Staedel**, aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.)

Zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurden Mono- und Dibrom-o-Nitrophenol und Mono- und Dibrom-p-Nitrophenol verwandt, wie sie nach dem von H. Brunck[1]) beschriebenen Verfahren durch Bromiren von o-Nitrophenol, bezw. p-Nitrophenol erhalten werden. Es ist bekannt, dass diesen Verbindungen die folgenden Formeln zukommen[2]):

$$C_6H_3\overset{1}{OH}\overset{2}{NO_2}\overset{4}{Br}$$

$$C_6H_2\overset{1}{OH}\overset{2}{NO_2}\overset{4}{Br}\overset{6}{Br}$$

$$C_6H_3\overset{1}{OH}\overset{4}{NO_2}\overset{2}{Br}$$

$$C_6H_2\overset{1}{OH}\overset{4}{NO_2}\overset{2}{Br}\overset{6}{Br}$$

Darstellung der Benzyläther.

Die Herstellung der Benzyläther gelang leicht durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Salze der gebromten Nitrophenole. Dabei wurde beobachtet, dass sich die Salze der gebromten p-Nitrophenole leichter zersetzen, als die entsprechenden o-Nitrophenolabkömmlinge. So konnte beispielsweise der Monobrom-p-Nitrophenolbenzyläther durch Erhitzen des betreffenden Bariumsalzes mit Alkohol und Benzylchlorid im offenen Kolben leicht erhalten werden, während zur Darstellung der entsprechenden o-Nitroverbindung das Kaliumsalz verwendet werden musste; ferner liess sich Dibrom-p-Nitrophenolkalium mit kochendem Alkohol und Benzylchlorid vollständig umsetzen, dagegen blieb das

[1]) Zeitschr. Chem. 1867, S. 202.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 217, 73.

Kaliumsalz des Dibrom-o-Nitrophenols unter gleichen Bedingungen, ja selbst beim Erhitzen mit Benzylchlorid auf 120°—130° während vieler Stunden unzersetzt. Ausserdem zeigte es sich, dass in keinem Falle die Reactionstemperatur höher als 100° zu sein brauchte. Die Versuche konnten sämmtlich in offenen Gefässen gemacht werden. Allerdings dauerten dieselben dann oft 6—8 Stunden lang Anwendung höherer Temperatur, also Erhitzen im Glasrohr auf 150°, beschleunigte die Reaction bedeutend, hatte aber den Nachtheil, dass es dann ungemein schwierig war, die gebildeten Benzyläther ganz rein zu erhalten. Meist waren sie braun oder dunkelgelb und dann selbst durch häufiges Umkrystallisiren nicht in hellgelben Krystallen zu erhalten. Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Reagentien stets genau in dem Verhältniss, wie es die Zersetzungsgleichung vorschrieb, angewandt wurden.

Monobrom-o-Nitrophenolbenzyläther,

$C_6H_3(\overset{4}{Br})(\overset{2}{NO_2})(\overset{1}{O}CH_2C_6H_5)$, aus Monobrom-o-Nitrophenolkalium und Benzylchlorid (in Gegenwart von Alkohol), krystallisirt aus Alkohol sehr leicht in langen, dicken, hellgelben Nadeln oder Säulchen, schmilzt bei 83,5° (uncorr.) und löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol oder Eisessig, weniger leicht in Benzol, Aether oder Chloroform, aus welchen Lösungsmitteln er gleichfalls leicht in prachtvollen Krystallen erhalten werden kann.

0,3122 Grm. Substanz gaben 0,1883 Grm. AgBr; gefunden 25,65 %, berechnet 25,97 % Br.

Dibrom-o-Nitrophenolbenzyläther,

$C_6H_2(\overset{6}{Br})(\overset{4}{Br})(\overset{2}{NO_2})(\overset{1}{O}CH_2C_6H_5)$, aus Dibrom-o-Nitrophenolsilber und Benzylchlorid (in Gegenwart von Alkohol), krystallisirt aus Alkohol, in dem er leicht löslich ist, nicht schön, dagegen aus Aether in grossen, compacten, anscheinend monoklinen, hellgelben Krystallen, schmilzt bei 64,5° (uncorr.) und ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig.

0,2265 Grm. Substanz gaben 0,2208 Grm. AgBr; gefunden 41,45 %, berechnet 41,34 % Br.

Monobrom-p-Nitrophenolbenzyläther,

$C_6H_3(\overset{?}{Br})(\overset{4}{N}O_2)(\overset{1}{O}CH_2C_6H_5)$, aus Monobrom-p-Nitrophenol-barium und Benzylchlorid (in Gegenwavt von Alkohol), krystallisirt aus Alkohol in sehr schönen, glänzenden, fast farblosen Blättern oder Tafeln, schmilzt bei 125,5° (uncorr.), löst sich nicht in Wasser, dagegen ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

0,3185 Grm. Substanz gaben 0,1955 Grm. AgBr; gefunden 26,12 %, berechnet 25,97 % Br.

Dibrom-p-Nitrophenolbenzyläther,

$C_6H_2(\overset{6}{Br})(\overset{2}{Br})\overset{4}{N}O_2)(\overset{1}{O}CH_2C_6H_5)$, aus Dibrom-p-Nitrophenol-kalium und Benzylchlorid (in Gegenwart von Alkohol), krystallisirt aus heissem Alkohol sehr leicht in zolllangen, feinen, leicht zerbrechlichen, fast farblosen Nadeln, schmilzt bei 93,5° und löst sich nicht in Wasser, nicht leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

0,1492 Grm. Substanz gaben 0,1459 Grm. AgBr; gefunden 41,62 %, berechnet 41,34 % Br.

Reduction der Benzyläther.

Nachdem die Reduction der einfach und zweifach gebromten Methyl- und Aethyläther des o- und p-Nitrophenols so leicht und glatt zu gebromten Anisidinen und Phenetidinen geführt hatte[1]), schien es interessant, aus den vorstehend beschriebenen Benzyläthern durch Reduction die entsprechenden Amidoäther darzustellen. Die Benzyläther wurden zu diesem Zweck der Einwirkung von Zinn und Salzsäure unterworfen, dabei aber nicht allein vollkommen reducirt, sondern gleichzeitig auch verseift. Statt der erwarteten Amidobenzyläther erhielt man die entsprechenden Amidophenole.

Mannichfache Variirung der Versuchsbedingungen, ebenso

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 217, 55.

wie die Anwendung anderer Reductionsmittel führten nicht zu den erwarteten Amidobenzyläthern.

Am eingehendsten wurde in dieser Richtung der Monobrom-p-Nitrophenolbenzyläther untersucht. Derselbe wurde in kleinen Portionen in eine Mischung von Zinn und Salzsäure eingetragen. Da jedoch die Lösung des Aethers nur äusserst langsam erfolgte, wurde das Reductionsgemisch bis zum Sieden erhitzt. Die Lösung ging nun schneller von statten und wurde noch durch häufiges Umschütteln befördert. Während dieses Vorganges machte sich der charakteristische Geruch des Benzylchlorids bemerkbar. Nachdem sich der Aether vollständig gelöst hatte, wurde die Flüssigkeit filtrirt und erkalten gelassen. Nach einiger Zeit war dieselbe mit kleinen glänzenden Krystallen von blättrigem Gefüge durchsetzt, welche sich bei näherer Prüfung als das Zinndoppelsalz des Monobrom-p-Amidophenols erwiesen. Das Salz wurde nun in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelzinn durch Eindampfen concentrirt, wobei es allmählich dunkelviolett wurde. Aus der so dargestellten Lösung des Chlorhydrats erhielt man die Base durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak. Nahm man an dessen Stelle Natronlauge, so entstand eine dunkle Fällung, die auf weiteren Zusatz von Natronlauge wieder verschwand, ein Zeichen, dass dieselbe nicht aus dem erwarteten Benzyläther, sondern aus einem Amidophenol bestand.

Da man bei dieser Art der Reduktion zu keinem Amidobenzyläther gelangte, wurde eine andere Art der Amidirung versucht. Der Aether wurde in Eisessig gelöst, mit granulirtem Zinn zusammengebracht, und in diese Mischung Salzsäure in gleichmässigem Strome eingeleitet. Aber auch hier trat wieder Zersetzung ein, wie der deutlich bemerkbare Geruch nach Benzylchlorid erkennen liess. Kurz nach Beginn der Reaction schieden sich Krystalle aus, die sich jedoch beim weiteren Einleiten von Salzsäure wieder lösten. Als der Process beendet schien, wurde die Chlorwasserstoffentwickelung unterbrochen, aus dem Reductionsgemisch nach dem Filtriren das Zinn gefällt und das Filtrat vom Schwefel-

zinn stark eingedampft. Schliesslich wurde die Base mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Die Löslichkeit derselben in Natronlauge und Ammoniak charakterisirte sie als ein Amidophenol.

Nun wurde ein weiterer Versuch der Reduktion gemacht und zwar mit Natriumamalgam. Der Aether, welcher sich in alkoholischer Lösung befand, wurde mit der für die Amidirung der Nitrogruppe berechneten Menge Natriumamalgam zusammengebracht und unter zeitweisem Umschütteln einen Tag sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde die alkoholische Lösung von dem Quecksilber abgegossen, mit Salzsäure versetzt und eingedampft. Die concentrirte Lösung wurde mit wenig Wasser verdünnt und mit Ammoniak versetzt. Es fielen kleine glänzende Flitterchen aus, welche auf einem Filter gesammelt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Die auf diese Weise gewonnene Substanz war weiss und besass einen starken Glanz. Der Schmelzpunkt lag bei 79°—80°. Die Ausbeute war sehr gering, die Verbindung wurde vorläufig nicht näher untersucht. Möglich, dass sie den amidirten Benzyläther darstellt.

Eine Reduction des Benzyläthers mit Zinkstaub und Eisessig lieferte ein dunkelbraunes schmieriges Produkt, ebenso diejenige mit Zinkstaub und Natronlauge. Längeres Erwärmen des Nitrobenzyläthers mit alkoholischem Schwefelammonium liess denselben gänzlich unverändert.

Ganz analoge Resultate wurden bei der Untersuchung des Dibrom-p-Nitrophenyläthers, des Mono- und des Dibrom-o-Nitrophenolbenzyläthers erhalten. Als man diese Aether in eine erwärmte Mischung von Zinn und concentrirter Salzsäure eintrug, konnte stets der Geruch nach Benzylchlorid bemerkt werden; bei einem Versuch wurden die sich entwickelnden Dämpfe in einer Vorlage verdichtet, wobei man Oeltropfen erhielt, welche als Benzylchlorid angesprochen werden konnten. In den meisten Fällen erhielt man beim Erkalten der zinnhaltigen Lösung eine Krystallisation des Zinndoppelsalzes des Amidophenols.

Die so gewonnenen gebromten Amidophenole wurden

genau verglichen mit den aus den gebromten Nitrophenolen selbst durch Reduction erhaltenen Verbindungen. Eine ausführliche Beschreibung dieser Körper ist in den beiden folgenden Abhandlungen gegeben.

---

p-Brom-o-Amidophenol;

von

Dr. **Franz Schütt.**

(Mittheilung von **W. Staedel**, aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.)

Veranlassung zu dieser Arbeit gab die Mittheilung von F. Pfaff[1]), dass Monobrom-m-Nitrophenol durch Zinn und Salzsäure zu m-Amidophenol zersetzt werde. Da F. Pfaff ferner anführt, dass die relative Stellung der substituirenden Atomgruppen auf dies Verhalten nicht von Einfluss sein könne, so müsste auch das Monobrom-o-Nitrophenol bei der Reduction entbromt werden, während nach meinen Untersuchungen über Bromitro- und Bromamido-Anisole und -Phenetole[2]) zu erwarten war, dass analog den Aethern auch die Phenole selbst zu bromhaltigen Amidokörpern reducirt werden. Es war demnach interessant, das Verhalten des Brom-o nitrophenols beim Reduciren näher zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde reines p-Brom-o-Nitrophenol in kleinen Portionen in eine Mischung von Zinnfolie und concentrirter Salzsäure eingetragen. Die Substanz löste sich theilweise unter freiwilliger Erwärmung auf. Gegen Ende der Reaction wurde die Masse, um völlige Auflösung herbeizuführen, gelinde erwärmt. Aus der Lösung wurde, nachdem durch Eindampfen ein Theil der Salzsäure entfernt war, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die zinnfreie Flüssig-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 613.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **217**, 55.

keit wurde nun stark eingedampft, dann mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und heiss filtrirt. Beim Erkalten schieden sich nadelförmige Krystalle aus derselben aus. Diese wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Waschen mit Eiswasser gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet.

Ich erhielt auf diese Weise das p-Brom-o-Amidophenol als schwach gelblich gefärbte Nadeln, die in Alkohol, Aether, Benzol schon in der Kälte, in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff erst beim Erwärmen sich in erheblicher Menge lösen. Beim Erkalten der heiss gesättigten Schwefelkohlenstofflösung scheiden sich feine Blättchen aus. Schmelzpunkt 128°.

Die wässrige Lösung der Nadeln färbt sich mit Eisenchlorid selbst bei starker Verdünnung tief kirschroth. Bei längerem Stehen setzt sich daraus ein braunrother Schlamm ab.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

I. 0,3174 Grm. Substanz gaben 0,3158 Grm. AgBr.
II. 0,2995 „ „ „ 0,2978 „ „

	Gefunden.		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_3Br(NH_2)(OH)$.
Brom	42,33 %	42,32 %	42,55 %

Zur Darstellung der Salze des Bromamidophenols wurden alkoholische Lösungen desselben mit den betreffenden Säuren versetzt und dann der Verdunstung überlassen. Die Lösungen färben sich sofort auf Zusatz der Säuren rosaroth und werden zum Theil allmählich dunkler.

Das Chlorhydrat bildete schöne, röthlich gefärbte Blätter, sehr leicht in Wasser löslich. Das Bromhydrat krystallisirte von allen Salzen am leichtesten. Es bildete schöne, anscheinend quadratische Tafeln von lichtrosa Farbe, welche an der Luft infolge von Verwitterung rasch trübe wurden. Das Nitrat wurde in Form von dunkelbraunen, flachen Säulchen erhalten, welche an der Luft nicht verwitterten. Das Sulfat, $(C_6H_6NBrO)_2H_2SO_4$, fällt als krystallinischer, weisser Niederschlag beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure.

Aus Wasser liess es sich umkrystallisiren und bildete dann schwach grau gefärbte, glänzende Blättchen.

Die Analyse ergab:

I. 0,36275 Grm. Substanz gaben 0,1789 Grm. $BaSO_4$
II. 0,28000 „ „ „ 0,1373 „ „

	Gefunden. I.	Gefunden. II.	Berechnet für $(C_6H_6NBrO)_2H_2SO_4$.
H_2SO_4	20,74 %	20,62 %	20,67 %

Die Acetverbindung, $C_6H_3Br(OH)(NHC_2H_3O)$, wurde aus Bromamidophenol und Acetanhydrid leicht erhalten. p-Brom-o-Amidophenol erwärmte sich beim Vermischen mit Acetanhydrid sehr stark, während es sich vollständig darin löste. Das Product wurde mehrere Male mit wenig Wasser ausgekocht und dann in heissem Wasser gelöst; beim Erkalten schieden sich zuerst viel Blättchen, später wenig Nadeln aus. Die Blättchen waren goldgelb, in Wasser sehr schwer löslich und bei 177° (uncorr.) schmelzbar. Ihre Analyse ergab:

0,4607 Grm. Substanz gaben 0,3770 Grm. AgBr.

	Gefunden.	Berechnet für $C_8H_8BrNO_2$.
Brom	34,81 %	34,74 %

Die Nadeln waren gelblich weiss und erheblich leichter löslich als die Blättchen; sie schmolzen bei 179°. Ihre Analyse ergab:

0,4260 Grm. Substanz gaben 0,3456 Grm. AgBr.

	Gefunden.	Berechnet für $C_8H_8BrNO_2$.
Brom	34,52 %	34,74 %

Beide Acetverbindungen lösten sich in Alkalien. Beim Stehen concentrirter Lösungen derselben in Natronlauge schieden sich bald weisse, glänzende Blättchen aus, während die ammoniakalische Lösung gelbe, flache Nadeln lieferte. Es geht hieraus hervor, dass beide verschiedene Krystalle dieselbe chemische Verbindung, nämlich das im Amid acetylirte p-Brom-o-Amidophenol darstellen. Die zuletzt genannten Krystalle sind offenbar dessen Na- bezw. NH_4-salz:

$$C_6H_3Br\begin{matrix}\diagup NHC_2H_3O\\ \diagdown ONa\end{matrix} \text{ und } C_6H_3Br\begin{matrix}\diagup NHC_2H_3O\\ \diagdown ONH_4\end{matrix}.$$

Mit dem im Vorstehenden beschriebenen p-Brom-o-Amidophenol erwies sich das aus p-Brom-o-Nitrophenolbenzyläther durch Reduction erhaltene Product (siehe vorige Abhandlung) vollkommen identisch.

Dass sich bei der Reduction des p-Brom-o-Nitrophenols mit Zinn und Salzsäure neben p-Brom-o-Amidophenol kein o-Amidophenol gebildet haben kann, zeigte folgender Versuch:

Monobrom-o-Nitrophenol wurde, wie oben angegeben, reducirt, das Zinn mit Natriumcarbonat ausgefällt, heiss filtrirt, und die alkalische Lösung eingedampft. Beim Erkalten schieden sich bromhaltige Krystallnadeln aus, die den oben erwähnten vollkommen glichen. Sie wurden von der Flüssigkeit getrennt, und letztere dann mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrig-alkalische Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand wurde geglüht und auf Brom geprüft. Er erwies sich bromfrei.

Das p-Brom-o-Nitrophenol wird also beim Reduciren nicht entbromt.

Die Behauptung von F. Pfaff, dass die Ursache der von ihm beobachteten Erscheinung „keinesfalls in der Stellung gesucht werden könne, welche die Nitrogruppe und das Brom zu einander einnehmen“, erscheint hiernach wohl nicht berechtigt zu sein, wenn, was allerdings zum mindesten wahrscheinlich, das von Pfaff beschriebene Brom-m-Nitrophenol ein wahres Bromsubstitutionsprodukt des m-Nitrophenols ist.

Uebrigens dürfte hier auf Mittheilungen von Joh. Lindner[1]) hingewiesen werden, aus denen hervorgeht, dass sich m-Nitrophenol ebenso leicht in bromirte Nitroanisole und Nitrophenetole und diese in bromirte m-Anisidine und Phenetidine überführen lassen, wie o- und p-Nitrophenol.

[1]) Inauguraldissertation, Tübingen 1885.

Bromamidophenole;

von

Otto Hölz.

(Mittheilung von **W. Staedel**, aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.)

Entgegen den in der vorhergehenden Abhandlung citirten Angaben von Pfaff lassen sich einfach und zweifach bromirte Nitrophenole, ebenso wie ihre Methyl- und Aethyläther durch Zinn und Salzsäure leicht reduciren, ohne hierbei Brom abzugeben. Wie bei einer früheren Gelegenheit gezeigt wurde[1]), geben hierbei die gebromten Nitrophenolmethyl- und -äthyläther leicht und glatt gebromte Anisidine und Phenetidine, während die entsprechenden Benzyläther durch die zur Reaction angewendete Salzsäure unter gleichzeitiger Bildung von Benzylchlorid zu gebromten Amidophenolen reducirt werden.

Die gelegentlich der Untersuchung dieser letzteren Reaction erhaltenen gebromten Amidophenole sollen im Nachfolgenden beschrieben werden. Zum Vergleiche wurden die gleichen Verbindungen auch aus den gebromten Nitrophenolen selbst dargestellt. Als Reductionsmittel sowohl der Benzyläther als auch der freien Bromnitrophenole diente stets Zinn und Salzsäure, und ist es im Wesentlichen gleichgültig, ob man die ersteren oder die letzteren anwendet. Die Benzyläther lösen sich etwas schwerer in der Reactionsmasse auf. Das sich bei ihrer Zersetzung bildende Benzylchlorid verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, sobald es entsteht.

o-Brom-p-Amidophenol, $C_6H_3\overset{2}{Br}\overset{4}{N}H_2\overset{1}{O}H$.

o-Brom-p-nitrophenol oder dessen Benzyläther wurde in eine erwärmte Mischung von Zinn und Salzsäure eingetragen und damit so lange erwärmt, bis es sich gelöst hatte; hierauf wurde die noch heisse Flüssigkeit vom überschüssigen

[1]) Lieb. Ann. **217**, 55 u. dieser Band S. 58.

Zinn abfiltrirt. Nach dem Erkalten schied sich in reichlicher Menge das Zinndoppelsalz des Bromamidophenols ab. Dasselbe wurde in Wasser gelöst, und die Lösung durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Die so erhaltene Lösung des Chlorhydrats wurde etwas eingedampft und dann mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, wobei die freie Base als vollkommen weisser krystallinischer Niederschlag sich ausschied. Derselbe wurde aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Das o-Brom-p-amidophenol bildet, aus verdünntem Weingeist krystallisirt, kurze Nadeln oder dicke Säulchen, welche am Lichte sich bald bräunlich färben. In Weingeist, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, schmilzt es bei 158° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung. Mit Alkalien und Ammoniak, in welchen es sich leicht löst, bildet es krystallisirende Salze, ebenso auch mit Säuren, welche es leicht aufnehmen. Die alkalische Lösung der Base giebt mit Säuren krystallinische Fällungen der Salze.

Die Analyse ergab:

0,1828 Grm. Substanz gaben 0,1811 Grm. AgBr.

	Gefunden.	Berechnet für C_6H_6BrNO.
Brom	42,14 %	42,55 %

Das Chlorhydrat, $C_6H_3BrOHNH_2HCl$, wurde in Form von kleinen, silbergrauen, glänzenden Blättchen erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich; seine wässrige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft rasch violett und scheidet schliesslich dunkle Flocken ab. Das Salz scheint durch Wasser theilweise zersetzt zu werden. Concentrirte Salzsäure fällt es aus seiner wässrigen Lösung aus.

Das Chlorostannat, $(C_6H_3BrOHNH_2HCl)_2 + SnCl_2$, wie es nach obiger Beschreibung erhalten wurde, krystallisirt sehr leicht in weissen, glänzenden Blättchen.

Das Sulfat krystallisirt in kleinen, glänzenden Säulen, welche in Wasser nicht sehr leicht löslich sind. Das Nitrat scheidet sich in Form glänzender Täfelchen aus seiner heiss gesättigten Lösung aus. Bei der Darstellung dieses Salzes

aus freier Base und sehr verdünnter Salpetersäure entstand eine tiefblaue Lösung, während sich Spuren salpetriger Dämpfe (am Geruch erkennbar) bildeten. Aus der tiefblauen Lösung schieden sich die oben erwähnten Täfelchen aus.

Das Bromhydrat, $C_6H_3BrOHNH_2HBr$, krystallisirt von allen Salzen, welche bis jetzt dargestellt wurden, am leichtesten; es bildet sehr schöne, stark glänzende, flache Säulen.

Das o-Brom-acet-p-amidophenol, $C_6H_3Br\langle^{OH}_{NHC_2H_3O}$, entsteht leicht beim Uebergiessen der festen Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetanhydrid. Es lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, und erhält man es so in Form schöner, glänzender, dicker Nadeln, welche bei 157° (uncorr.) schmelzen. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, leicht in Alkohol, Benzol oder Eisessig. In Alkalien löst es sich leicht auf.

Die Analyse ergab:

0,21267 Grm. Substanz gaben 0,17222 Grm. AgBr.

	Gefunden.	Berechnet für $C_8H_8BrNO_2$.
Brom	34,23 %	34,74 %

Di-o-brom-p-amidophenol, $C_6H_2\overset{6}{Br}\overset{2}{Br}\overset{4}{N}H_2\overset{1}{O}H$.

Zur Darstellung verfährt man unter Anwendung von Dibrom-p-nitrophenol oder dessen Benzyläther genau so wie für die einfach gebromte Verbindung beschrieben. Seine Reingewinnung gestaltet sich jedoch vermöge des bedeutenden Krystallisationsvermögens seines Zinndoppelsalzes sowie seines Chlorhydrats noch einfacher, als die des Monobromamidophenols. In kaltem Wasser ist es selbst sehr schwer löslich, lässt sich jedoch aus heissem Wasser schön umkrystallisiren. Man erhält es dann in Form stark glänzender, etwas bräunlich gefärbter Nadeln. Es schmilzt bei 180° (uncorr.). In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, ebenso in Alkalien und Ammoniak, weniger leicht in Säuren. Es werden hierdurch die Angaben von R. Möhlau[1])

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 16, 2850.

und C. Böhmer[1]) über das Dibrom-p-Amidophenol bestätigt.

Das Chlorhydrat, $C_6H_2Br_2OHNH_2HCl$, wird leicht aus der durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Lösung, wie man sie durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dibrom-p-nitrophenol erhält, in schönen grossen, tafelförmigen, glänzenden Krystallen gewonnen, welche sich in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösen lassen. Von viel Wasser scheint es zersetzt zu werden.

Die Analyse ergab:

0,0994 Grm. Substanz gaben 0,04378 Grm. AgCl.

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_5Br_2NOHCl$.
Chlor	10,89 %	11,69 %

Das Chlorostannat, $(C_6H_5Br_2NOHCl)_2 + SnCl_2$, wird direct beim oben beschriebenen Reductionsversuch erhalten, es bildet grosse, glänzende, vollkommen farblose, flache Säulen; es löst sich nicht leicht in Wasser.

Die Analyse ergab:

0,0595 Grm. Substanz gaben 0,01005 Grm. SnO_2 u. 0,0441 Grm. AgCl.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{12}H_{12}Br_4N_2O_2SnCl_4$.
Zinn	12,94 %	14,82 %
Chlor	18,18 %	17,83 %

Das Bromhydrat, $C_6H_2Br_2OHNH_2HBr$, ist dem Chlorhydrat sehr ähnlich, besitzt jedoch ein noch bedeutenderes Krystallisationsvermögen.

Di-o-Brom-acet-p-Amidophenol, $C_6H_2Br_2\langle{}^{OH}_{NHC_2H_3O}$, wird durch Einwirkung von Acetanhydrid auf das Dibrom-p-amidophenol erhalten. Es krystallisirt aus stark verdünntem Weingeist in kleinen glänzenden Blättchen, welche bei 173° bis 174° schmelzen. In kaltem Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Alkalien.

Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab:

I. 0,4563 Grm. Substanz gaben 0,5326 Grm. AgBr.
II. 0,4481 „ „ „ 0,5214 „ „

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 470.

	Gefunden.		Berechnet
	I.	II.	für $C_8H_7Br_2NO_2 + H_2O$.
Brom	49,64 %	49,50 %	48,92 %

Die Verbindung verliert beim Erhitzen auf 120° etwa 5 Proc. ihres Gewichts, was auf Krystallwassergehalt schliessen lässt.

o-p-Dibrom-o-Amidophenol, $C_6H_2\overset{6}{Br}\overset{4}{Br}\overset{2}{NH_2}\overset{1}{OH}$.

Durch Reduction des Dibrom-o-nitrophenols oder seines Benzyläthers mit Zinn und Salzsäure dargestellt, bildet es, aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, lange, feine, hellgelbe Nadeln, welche bei 91°—92° schmelzen, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich sind. Von Säuren werden sie langsam, von Alkalien etwas rascher aufgenommen. Seine Salze mit Säuren krystallisiren gut.

Die Analyse ergab:

0,0972 Grm. Substanz gaben 0,13666 Grm. AgBr.

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_5Br_2NO$.
Brom	59,82 %	59,90 %

Das Chlorhydrat, $C_6H_2Br_2OHNH_2HCl$, bildet schöne, leicht etwas röthlich gefärbte Blättchen oder Täfelchen; es löst sich in Wasser leicht, doch anscheinend unter theilweiser Zersetzung auf.

Das Chlorostannat, $(C_6H_5Br_2NOHCl)_2 + SnCl_2$, krystallisirt in schönen, langen, breiten, farblosen Nadeln und ist nicht schwer löslich in Wasser.

Das Bromhydrat, $C_6H_2Br_2OHNH_2HBr$, bildet feine, etwas röthliche, verfilzte Nadeln und ist in Wasser leicht löslich.

Das o-p-Dibrom-acet-o-Amidophenol,

$$C_6H_2Br_2\langle{}^{OH}_{NHC_2H_3O},$$

aus Dibrom-o-amidophenol und Acetanhydrid dargestellt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet gelbliche Nadeln. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol, Benzol, Aether leicht löslich, schmilzt bei 186° und wird von Alkalien leicht aufgenommen. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich.

Die Analyse ergab:

0,3038 Grm. Substanz gaben 0,3678 Grm. AgBr.

	Gefunden.	Berechnet für $C_8H_7Br_2NO_2$.
Brom	51,44 %	51,77 %

Ueber m-Phenetidin;

von

Ph. Wagner.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.)

Im Nachstehenden ist das m-Phenetidin, $C_6H_4\langle{NH_2 \; (1) \atop OC_2H_5 \; (3)}$, und einige seiner Abkömmlinge, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. W. Staedel dargestellt habe, beschrieben. Als Ausgangspunkt für die Gewinnung dieser Körper diente das m-Dinitrobenzol, woraus ich m-Nitroanilin darstellte, welches dann weiter auf m-Nitrophenol verarbeitet wurde.

Behufs Ueberführung des m-Nitroanilins in

m-Nitrophenol

verfuhr ich nach der Vorschrift von Bantlin[1]) und löste 20 Grm. des ersteren in so viel Schwefelsäure, dass beim Erkalten ein dicker Krystallbrei entstand; dieser gut gekühlten Salzmasse wurde nach und nach eine ebenfalls kalt gehaltene Lösung von salpetrigsaurem Kali (im Verhältniss 1 Mol. : 1 Mol.) zugesetzt und stetig digerirt. Während des Verlaufs der Reaction stieg die Temperatur nicht über 0°, und als die Lösung völlig klar geworden war, wurde sie zur Zerstörung der gebildeten Diazoverbindung in 3 Liter verdünnte Schwefelsäure (1 : 10), die zum Sieden erhitzt war, eingetragen. Der Kolben, in dem dies geschah, war sehr geräumig, damit bei der anfangs sehr heftigen Stickstoffentwickelung kein Ueberschäumen stattfinden konnte.

Nachdem fast keine Gasblasen mehr aufstiegen, filtrirte ich die gelbe Lösung des Nitrophenols von dem dunkeln

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 2100.

Harze, das sich während des Kochens gebildet hatte, ab und schüttelte sie mit Aether aus. Dieser hinterliess beim Abdestilliren ein rothes Oel, das beim Einwerfen eines Krystalls von m Nitrophenol erstarrte. Diese Masse wurde zwischen Filtrirpapier abgepresst und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt; es schieden sich gelbe compacte Krystalle ab. In dieser Weise wurden erhalten aus 183 Grm. Nitroanilin 136 Grm. Nitrophenol in Form jenes rothen Oels und hieraus 104 Grm. in Krystallen.

Es handelt sich jetzt um die Ueberführung des Nitrophenols in

m-Nitrophenoläthyläther.

Ich verfuhr nach Bantlin's Angaben, nahm jedoch statt Jodäthyl Bromäthyl. Drei Tage lang wurde das Kaliumsalz des Nitrophenols, das mittelst einer titrirten Kalilauge dargestellt worden war, mit diesem Reagens im Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden war, gekocht. Doch konnte auch nach Verlauf dieser Zeit keine bemerkenswerthe Einwirkung constatirt werden. Ich hoffte daher, sie im Autoclaven in weit kürzerer Zeit herbeiführen zu können, und war in der That nach zehn Stunden bei einer Temperatur von 106° die Reaction vollkommen zu Ende gegangen. Das überschüssige Bromäthyl destillirte ich jetzt im Wasserbade ab und versetzte den Kolbeninhalt mit Wasser; Bromkalium ging dabei in Lösung, während der gebildete Aether in dunkeln Tropfen die Flüssigkeit durchsetzte; er wurde von Aether aufgenommen, welcher nach dem Abdestilliren ein öliges Product, den Nitrophenoläthyläther, zurückliess. Sein Siedepunkt liegt bei 284°; im luftverdünnten Raum (100 Mm. Druck) ging er bei 190° über und erstarrte in der Vorlage zu einer hellgelben Krystallmasse. Ich erhielt aus 30 Grm. m-Nitrophenol 29 Grm. m-Nitrophenoläthyläther, entsprechend 83 Proc. der berechneten Ausbeute.

Die Ueberführung dieses Aethers in

m-Amidophenoläthyläther oder m-Phenetidin

ist bis jetzt noch nicht beschrieben. Ueber die Wahl des Reductionsmittels konnte kein Zweifel sein, da anzunehmen,

dass Zinn und Salzsäure, wie in analogen Fällen so auch hier, einen Ersatz der Sauerstoffatome der Nitrogruppe durch Wasserstoff herbeiführen würde.

Um einigermassen einen Anhaltspunkt über die nöthigen Mengen Zinn und Salzsäure zu haben, nahm ich das Doppelte der berechneten Menge dieser Materialien, brachte sie in einen geräumigen Kolben und trug nach und nach den Nitrophenoläther (29 Grm.) ein. Als gelbes Oel schwamm er oben auf der Flüssigkeit, und wurde sein Verschwinden durch fleissiges Umschütteln beschleunigt. Im Verlaufe der Reaction nahm die anfangs heftige Gasentwickelung stetig ab, so dass sie gegen Ende derselben fast vollständig verschwunden war; dem entsprechend war auch die Einwirkung eine trägere. Es wurde bei dieser Reaction eine bedeutende Wärmemenge frei; der Inhalt des Kolbens, der eine röthliche Färbung angenommen hatte, wurde in eine Schale ausgegossen, deren Wände nach dem Erkalten mit hellen, glänzenden Blättchen bedeckt waren. Eine Untersuchung derselben ergab, dass sie zinnhaltig waren; ich hatte es also mit dem Zinndoppelsalz der neuen Base zu thun. Die Krystalle wurden, von der Mutterlauge getrennt, in heissem Wasser gelöst und schieden sich daraus beim Erkalten der gesättigten Lösung Krystalle von demselben Gefüge wie aus der Reductionsflüssigkeit ab. Die erhaltenen Mutterlaugen wurden stark verdünnt und zum Ausfällen des gelösten Zinns Schwefelwasserstoff eingeleitet; das durch Umkrystallisiren gereinigte Salz wurde in Lösung gebracht und getrennt davon in gleicher Weise behandelt. Als die klare, über dem Schwefelzinn stehende Flüssigkeit keine Fällung mit Schwefelwasserstoff mehr gab, wurde sie filtrirt und eingedampft. Nachdem die ursprüngliche Lösung ungefähr auf ihr halbes Volumen reducirt war, wurde sie der Ruhe überlassen. Es schieden sich lange seideglänzende Nadeln aus. Dieses Salz stammte aus der reinen Zinnverbindung. Die Mutterlauge desselben verarbeitete ich in Gemeinschaft mit den Waschwässern vom Schwefelzinn und derjenigen Lösung des salzsauren Salzes, die dem unreinen, nicht krystallisirten Zinnsalz entstammte. Das Salz, welches daraus erhalten

wurde, war dunkel gefärbt, jedoch waren die Krystallnadeln compacter.

Die Ausbeute war anscheinend eine sehr gute; dieselbe durch Zahlen wiederzugeben, ist nicht möglich, da die letzten Mutterlaugen direct auf die Basen verarbeitet wurden. Dies geschah in folgender Weise:

Die Lösung des salzsauren Salzes brachte ich in einen Scheidetrichter und goss unter Umschütteln so lange concentrirte Natronlauge zu, bis keine milchige Trübung mehr entstand; nach kurzer Zeit sammelten sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Oeltropfen an, während jene allmählich klar wurde. Ich schüttelte jetzt mit Benzol aus, filtrirte diese Lösung und erhielt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels die Base als gelbliche klare Flüssigkeit. Im luftverdünnten Raume (bei 100 Mm. Druck) ging sie unzersetzt bei 180°—205° über. An der Luft färbt sie sich rasch dunkel. Ich zog es vor, die Acetverbindung, welche leicht rein erhalten werden konnte, an Stelle der an der Luft unbeständigen Base zu analysiren, und werden die Resultate bei der Beschreibung jener Verbindung mitgetheilt werden.

Die Salze des m-Phenetidins.

Zinndoppelsalz $\left(C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{NH_2HCl}\right) + SnCl_2$. Dieses Salz habe ich im Wesentlichen schon bei der Reduction des Nitrophenoläthers beschrieben. Es bildet helle, glänzende Blättchen, die sich in Wasser erst auf Zusatz einer Säure klar lösen und beim Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust erleiden.

Die Analyse ergab:

0,517 Grm. Substanz lieferten 0,216 Grm. SnO_2.

	Gefunden.	Berechnet für $C_8H_{12}NOSnCl_3$.
Zinn	32,86 %	32,95 %

Salzsaures m-Phenetidin. Die Darstellung und Reingewinnung dieses Salzes wurde ebenfalls schon oben abgehandelt. Seine seideglänzenden hellgrauen Nadeln und

dunkle compactere Krystalle lösen sich leicht in Wasser und Alkohol; in Aether sind sie ganz unlöslich.

Die Analyse ergab:

0,212 Grm. Substanz brauchen 12,21 Ccm. 1/10 Norm.-Ag-Lösung.

	Gefunden.	Berechnet für $C_8H_{12}NOCl$.
Chlor	20,45 %	20,47 %

Bromwasserstoffsaures m-Phenetidin. Dieser durch Umsetzung von salzsaurem Salz mit Bromwasserstoffsäure dargestellte Körper wurde nicht in reinen Krystallen erhalten; er schied sich aus der Lösung in warzenförmigen grauen Gebilden ab.

Schwefelsaures m-Phenetidin,

$$\left(C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{NH_2}\right)_2 H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O.$$

In einem kleinen Becherglase wurde die freie Base mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Jeder einfallende Tropfen brachte einen Theil derselben zum Erstarren. Als dies nicht mehr stattfand, trennte ich den Krystallbrei auf einem Filter von der anhaftenden Schwefelsäure und löste ihn alsdann in wenig heissem Wasser auf. Bei längerem Stehen schieden sich aus der concentrirten Lösung breite Nadeln von gelblicher Farbe ab. Das schwefelsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und verwittert an der Luft, wobei es eine schmutzig rothe Farbe annimmt. Diese Erscheinung liess vermuthen, dass es Krystallwasser einschliesse, was die directe Feuchtigkeitsbestimmung bestätigte.

Die Analyse ergab:

I. 0,4955 Grm. Substanz verloren bei 60° 0,0345 Grm. an Gewicht.

II. 0,21555 Grm. Substanz lieferten 0,1276 Grm. $BaSO_4$.

III. 0,2240 „ „ „ 0,131 „ „

	Gefunden.			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(C_8H_{11}NO)_2H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$.
H_2O	6,96 %	—	—	7,12 %
SO_3	—	20,23 %	20,08 %	20,05 %

Oxalsaures m-Phenetidin, $\left(C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{NH_2}\right)_2 C_2H_2O_4$.

Eine abgewogene Menge der Base brachte ich mit einer

wässrigen Lösung von Oxalsäure (2 Mol. Phenetidin — 1 Mol. Oxals.) zusammen, und auch hierbei bildete sich ein dicker Krystallbrei, der auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, mit heissem alsdann in Lösung gebracht wurde, welche beim Stehen braune Blättchen absetzte. Die Mutterlauge davon lieferte warzenförmige gelbe Gebilde, aus deren wiederholter Auflösung auch keine schönen Krystalle mehr zu erhalten waren.

Acet-m-phenetidin, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NH.C_2H_3O\\OC_2H_5\end{smallmatrix}$. In Anbetracht des flüssigen Zustandes der Base kam es darauf an, sie in eine feste, leicht zu analysirende Verbindung zu überführen. Die Erfahrung, dass fast alle Acetverbindungen flüssiger Basen schön krystallisirende Körper sind, liess die Darstellung einer solchen aus m-Phenetidin und Acetanhydrid rathsam erscheinen. Zwei Tropfen dieser Stoffe auf einem Uhrglas vereinigt liessen erkennen, dass in der That eine Einwirkung stattgefunden habe; denn mit der Lupe waren alsbald Krystallblättchen wahrnehmbar.

Daraufhin setzte ich aus 10 Grm. salzsaurem Phenetidin in der früher beschriebenen Weise die Base in Freiheit und liess Acetanhydrid darauf einwirken (1 Mol. — 2 Mol. Base). Nach gelindem Erwärmen goss ich das Produkt in eine Schale, in der sie zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde auf einem Filter von der anhaftenden Mutterlauge getrennt, mit Wasser ausgewaschen und alsdann in heissem Wasser gelöst. In glänzenden weissen Blättchen mit einem Stich ins Röthliche fiel die Acetverbindung daraus aus. Diese hatten denselben Schmelzpunkt 96,7° (uncorr.) wie die aus der Reactionsmasse erhaltenen Krystalle, was auf die Reinheit des Präparates schliessen liess.

Die Acetverbindung ist in Wasser sehr schwer löslich.

Die Analyse ergab:

I. 0,1741 Grm. Substanz gaben 0,424 Grm. CO_2 und 0,114 Grm. H_2O.

II. 0,238 Grm. Substanz gaben 17 Ccm. N bei 15° und 752 Mm. Bar.

	Gefunden.		Berechnet
	I.	II.	für $C_{12}H_{13}NO_2$.
C	66,46 %	—	67,04 %
H	7,33 „	—	7,26 „
N	—	8,27 %	7,82 „

Aus der Uebereinstimmung dieser Zahlen folgt, dass die Acetverbindung des Phenetidins die Formel $C_{12}H_{13}NO_2$ hat, die Base selber jedoch die Formel $C_8H_{11}NO$. Die Bestimmung des Säuregehaltes der Salze des m-Phenetidins trägt weiter zur Begründung dieser Formel bei.

Ich wende mich jetzt zu einer Anzahl Verbindungen, die das m-Phenetidin in Folge seines Charakters als Base aller Wahrscheinlichkeit nach geben musste, so die Umwandlung in eine tertiäre Base durch Ersatz der Wasserstoffatome des Amids durch $2\,CH_3$; weiter liess sich annehmen, dass eine solche Verbindung die Klassenreaction tertiärer Amine im Verhalten gegen salpetrige Säure zeige; sodann war die Bildung einer Diazoverbindung aus der primären Base zu erwarten. In der That rechtfertigte der Versuch in allen Fällen meine Voraussetzungen.

m-Diazophenetidin und m-Phenetidin-azo-β-Naphtolsulfosäure.

In die kalte Lösung des salzsauren m-Phenetidins wurde nach und nach unter steter Eiskühlung ein kleiner Ueberschuss der berechneten Menge salpetrigsauren Natrons eingetragen; die Flüssigkeit nahm eine gelbrothe Farbe an. Doch schon nach kurzem Stehen, als die Temperatur einige Grade über 0 gestiegen war, ballte sich die gebildete Diazoverbindung zu braunen Klumpen zusammen, welche eine harzige Beschaffenheit hatten. Obwohl nicht zu erwarten war, dass unter diesen Umständen eine gute Ausbeute an Farbstoff zu erhalten sei, wurde trotzdem ein Brei von β-Naphtolsulfosäure, wie er erhalten wird, wenn man das Natronsalz dieser Säure mit der berechneten Menge Salzsäure behandelt im Verhältniss von 1 Mol. : 1 Mol. in die

Reactionsmasse des Diazophenetidins eingegossen und einige Zeit digerirt. Die harzigen Bestandtheile wurden abfiltrirt, und aus der Lösung der Farbstoff ausgesalzen; doch trat nur eine äusserst geringe Fällung ein.

Ein zweiter Versuch hatte besseren Erfolg. Ein eben solcher Brei von β-Naphtolsulfosäure, wie ich ihn oben bereitet hatte, wurde mit einer Lösung von salzsaurem m-Phenetidin (1 Mol. : 1 Mol.) vermischt, und in diese gekühlte Masse salpetrigsaures Natron (1 Mol.), das ebenfalls durch Eisstücke kalt gehalten, in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem der Process der Diazotirung zu Ende gegangen, liess ich einige Zeit an einem warmen Orte stehen. Auf Zusatz von Kochsalz schied sich der Farbstoff in Form eines rothen Niederschlags ab. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen uud mit heissem alsdann auf dem Filter selber gelöst. Diese Lösung setzte beim Erkalten den Farbstoff als rothes Pulver ab. Dieses wurde von der Mutterlauge getrennt und letztere mit Kochsalz ausgesalzen; dieser Antheil des Farbstoffs war merklich dunkler als derjenige, welcher sich aus der wässrigen Lösung abgeschieden hatte. Ueber seine Constitution giebt uns seine Bildung aus Diazophenetidin und β-Naphtolsulfosäure Aufschluss; danach ist seine Formel:

$$C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{N=N} - C_{10}H_6\langle{}^{OH}_{SO_3H}.$$

Dimethylphenetidin.

$$C_6H_4\langle{}^{N(CH_3)_2}_{OC_2H_5}.$$

Zehn Gramm des salzsauren m-Phenetidins löste ich in einem Kölbchen in Methylalkohol auf und gab die berechnete Menge Jodmethyl (1 Mol. Salz — 2 Mol.) hinzu. Ein dreifach dnrchbohrter Stopfen hatte eine Oeffnung für einen kleinen Scheidetrichter; die zweite war für das Ansatzrohr des Rückflusskühlers bestimmt, und durch die dritte ragte eine Glasröhre, welche mit einem Wasserstoffentwickler in Verbindung stand. Der Kolben befand sich im Wasserbad. Die Reaction wurde damit eingeleitet, dass ich aus dem

Scheidetrichter langsam Kalilauge in das für die Reaction bestimmte Gemenge eintropfen liess; ich schüttelte dabei fleissig um, während gelinde erwärmt wurde. Das Methyljodid wirkte anscheinend leicht auf die freie Base ein, denn die Trübung, welche durch ihr Freiwerden verursacht wurde, war stets rasch verschwunden. Nachdem keine Einwirkung mehr wahrzunehmen war, destillirte ich den Methylalkohol nebst Jodmethyl aus der Reactionsmasse ab und unterwarf dieselbe alsdann der Destillation mit Wasserdampf, da die neue Dimethylbase allen Analogien nach mit solchem flüchtig sein musste. In der That sammelten sich auf dem Condensationswasser hellgelbe, durchsichtige Oeltropfen an. Diese wurden nach vorhergehendem Aussalzen von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und alsdann in einem kleinen Kölbchen destillirt. Die Base siedet bei 247° (uncorr.).

Dte Reactionsmasse, aus welcher das Dimethyl-m-phenetidin abgetrieben war, schied beim Erkalten gelbe, säulenförmige Krystalle ab; es war sofort ersichtlich, dass dies nicht das bei der Reaction gebildete Jodkalium sein konnte, und die Vermuthung lag nahe, dass ich es mit dem Jodid der Amoniumbase des Phenetidins zu thun habe. Das feste Salz trennte ich von der Mutterlauge und krystallisirte es in Wasser um. Es wurde daraus in Krystallen von demselben Habitus, wie oben beschrieben, erhalten.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,167 Grm. Substanz brauchen 5,30 Ccm. $^1/_{10}$ Norm.-Silberlösung.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{11}H_{18}NOJ$.
Jod	40,30 %	41,53 %

Der Versuch, die Substanz durch Umkrystallisiren reiner zu erhalten, konnte aus Mangel an Material nicht unternommen werden. Jedenfalls lag es an der Unreinheit der Substanz, wenn das analytische Ergebniss nicht mit der Berechnung genau übereinstimmt. Die Richtigkeit der aufgestellten Formel liegt wohl ausser allem Zweifel.

Platindoppelsalz des Chlorids der Amoniumbase. Dieses Salz lässt sich durch directe Einwirkung von Platinchlorid auf das Chlorid erhalten. Zur Ueberführung

des Jodids in das Chlorid wurde eine wässrige Lösung des Jodids von bekanntem Gehalt mit der berechneten Menge Chlorsilber versetzt und bei gelinder Wärme digerirt. Nach einigem Stehen filtrirte ich vom Jodsilber ab und versetzte die verdünnte Lösung des Chlorids mit einem Ueberschuss von Platinchlorid. Das Doppelsalz fiel in hellgelben Flocken aus, welche getrocknet zu einem hellgelben Pulver zerfielen. Wegen zufälligen Verlustes konnte der Platingehalt dieses Salzes nicht bestimmt werden. Doch ist dasselbe allen Analogien zufolge nach folgender Formel zusammengesetzt:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup N(CH_3)_3Cl\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}\right)_2 PtCl_4.$$

Nitrosodimethyl-m-phenetidin, $C_6H_3\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown N(CH_3)_2\end{matrix}$.
$\diagdown NO$

Zur Darstellung des salzsauren Salzes dieser Base verfuhr ich nach einer Vorschrift, welche C. Schraube zur Gewinnung des Nitrosodimethylanilins angiebt. Dem entsprechend stellte ich aus 10 Grm. Dimethylphenetidin und 20 Grm. concentrirter Salzsäure das Salz dieser Base her und löste die entstandene Krystallmasse in 120 Grm. eines Gemenges von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Salzsäure (conc.). In diese mit Eis gekühlte Lösung wurden unter ständigem Umschütteln 14 Grm. ebenfalls kalt gehaltenen Amylnitrits in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaction nahm ich in einem Kolben vor, der in einem mit Wasser und Eisstücken gefüllten Behälter stand. Nachdem alles Amylnitrit verbraucht war und die Krystallnadeln des salzsauren Dimethyl-m-phenetidins, welche sich in der Kälte wieder abgeschieden hatten, verschwunden waren, hatte die Reaction ihr Ende erreicht. Ich brachte den Kolben jetzt in eine Kältemischung; aus der citronengelben Flüssigkeit schieden sich goldgelbe Krystallblättchen ab; die Ausfällung der Nitrosoverbindung wurde mit Aether vervollständigt, und der rasch von der Mutterlauge getrennte Niederschlag mit solchem ausgewaschen; derselbe trocknete nur langsam an der Luft und verlor dabei

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 616.

seine hellgelbe Farbe, welche mehr in braun überging. Die Mutterlauge gab auch bei längerem Stehen in der Kältemischung keine Ausscheidung mehr. Salzsaures Nitroso-m-phenetidin ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und kann aus letzterem in durchscheinenden compacten Krystallen erhalten werden.

In das Dimethylphenetidin als eine tertiäre Base kann der Eintritt der Nitrosogruppe nur in den Benzolkern erfolgen. Daraus folgt für das Nitrosodimethylphenetidin die oben angegebene Zusammensetzung.

Calorimetrische Untersuchungen;

von

F. Stohmann.

Zweite Abhandlung:

Ueber die specifische Wärme und die Schmelzwärme der Myristinsäure und der Laurinsäure;

von

F. Stohmann und H. Wilsing.

Bei unseren Untersuchungen über die Verbrennungswärmen der höheren Glieder der Fettsäurereihe[1]) hatte sich eine constante Differenz des Wärmewerthes von annähernd 156 Cal. pro Molekül sowohl bei den flüssigen Säuren, von der Capronsäure bis zur geschmolzenen Caprinsäure, wie auch bei den festen Säuren, von der Myristinsäure bis zur Stearinsäure, ergeben, dagegen betrug die Differenz für die zwischen der Caprinsäure und der Myristinsäure liegenden Säuren nur 149 Cal. pro Molekül. Um zu constatiren, wie viel diese auffällige Abweichung durch den verschiedenen Aggregatzustand der flüssigen und festen Säuren bedingt sein könne, haben wir Bestimmungen der specifischen Wärme

---

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 297.

der Laurin- und Myristinsäure in festem und flüssigem Zustande ausgeführt, in der Hoffnung, daraus die Schmelzwärme der beiden Säuren ableiten zu können.

Wenn auch von Person[1]) für Bienenwachs und Wallrath und von Kopp[2]) für Chloräthylenchlorid gezeigt ist, dass diese Körper im festen Zustande je nach der Temperatur, welcher sie ausgesetzt waren, sehr wechselnde Mengen von Wärme aufnehmen, und selbst weit von ihrem Schmelzpunkt entfernt schon Wärme als „Erweichungswärme" (Kopp) aufspeichern, so glauben wir doch in unseren Bestimmungen uns der wahren specifischen Wärme dieser Substanzen möglichst genähert zu haben, indem wir die Untersuchungen der festen Säuren bei vom Gefrierpunkt möglichst wenig weit entfernten Temperaturintervallen ausführten.

Derartige Beobachtungen, bei denen es sich um die Constatirung von höchst geringen Wärmedifferenzen handelt, sind durch Bunsen's[3]) Eiscalorimeter mit grosser Sicherheit und relativer Leichtigkeit ausführbar geworden. Das Eiscalorimeter Bunsen's übertrifft alle anderen Calorimeter an Empfindlichkeit bedeutend, da die zu messende Wärme hier unmittelbar auf ein bestimmtes Eisvolum übertragen wird und da die aufs schärfste zu messende, durch das Abschmelzen bewirkte Volumveränderung des Eises das Maass für die in den Apparat eingeführte Wärmemenge ist. Wir benutzten bei unseren Untersuchungen die von Schüller-Wartha[4]) angegebene Modification des Calorimeters, welche es gestattet, die Menge des in jedem Versuch abgeschmolzenen Eises aus dem Gewicht des eingesogenen Quecksilbers zu ermitteln und betrachten als Werth der Wärmeeinheit die sich aus Bunsen's Beobachtungen ableitende Zahl 0,01541 Grm. Quecksilber.

Alle unsere Beobachtungen umfassen drei Perioden. Die erste derselben beginnt mit der Einschaltung des gewogenen Quecksilbergefässes und dauert sehr annähernd eine

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 27, 263.

[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 116.

[3]) Pogg. Ann. 141, 1.

[4]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1011; Wied. Ann. [2] 2, 359.

Zur Erläuterung der Tabelle diene Folgendes:

In Versuch 1 betrug die Luftwärme des Beobachtungsraumes, in welchem der mit dem Platingewicht beschwerte Glaskörper stundenlang verweilt und also dessen Wärme angenommen hatte, 12,3°. Mit dieser Temperatur wurde der Glaskörper in das Calorimeterrohr eingesenkt und verweilte in demselben genau zwei Stunden (Periode II). Während dieser Zeit wurden vom Apparat 0,3730 Grm. Quecksilber eingesogen. Dies ist bewirkt durch das Abschmelzen des Eises, verursacht:

a) durch die dem Calorimeter von dem wärmeren Glas zugeführte Wärme;

b) durch den Druck der Quecksilbersäule des Instrumentes auf das darin enthaltene Wasser, wodurch der Schmelzpunkt des Eises etwas unter 0° erniedrigt wird, während die umgebende Wassermasse durch den sie umschliessenden Eismantel genau auf 0° erhalten wird. Hierdurch tritt das „freiwillige Abschmelzen" des Eiscylinders ein, dessen Grösse durch den Quecksilbereinzug in Periode I und III bestimmt wird;

c) durch die dem Calorimeter von dem wärmeren Platin zugeführte Wärme.

Nach dem bekannten Quecksilberwerth des Platingewichts ist derselbe für die in dem Versuch obwaltende Temperatur

$$0{,}00216 \times 12{,}3 = 0{,}0266 \text{ Grm. Quecksilber.}$$

Der Werth b) beträgt in unserem Versuch 0,054 + 0,092 = 0,146 Grm., und dieses von Gewicht des Quecksilbers in Periode II abgezogen, ergiebt für die Wirkung des 12,3° warmen Glases und Platins 0,2270 Grm. Quecksilber, von dem noch der Quecksilberwerth des Platingewichts mit 0,0266 Grm. abzuziehen ist, um den Quecksilberwerth des Glases zu 0,2004 Grm. zu finden.

Da eine Wärmeeinheit 0,01541 Grm. Quecksilber entspricht, so ist 0,2004 Grm. Quecksilber $= \frac{0{,}2004}{0{,}01541} = 13{,}01$ cal.

und diese Wärmemenge ist von dem Glase beim Erkalten von 12,3° bis 0° an das Calorimeter abgegeben worden.

Da die specifische Wärme $s = \frac{w}{m \cdot t}$, worin w die in Calorien ausgedrückte Wärme, m die erwärmte Masse und t die Temperatur, so ist hier:

$$s = \frac{13,01}{5,880 \times 12,3} = 0,1799.$$

Die Zahlen der Tabelle bestätigen die Beobachtungen von Petterson vollkommen: Die specifische Wärme des Glases ist nicht eine constante Grösse, sondern sie steigt mit der Temperatur. Sie ist für die von uns verwandte Glassorte nach dem Durchschnitt der Beobachtungen:

zwischen	0°	und	12°	= 0,1807
„	0°	„	55°	= 0,1901
„	0°	„	100°	= 0,1977

Die Temperaturintervalle

0°	und	35,3°
0°	„	46,2°
0°	„	55,4°

zeigen so geringe Differenzen, dass in diesen Grenzen eine Constanz vorhanden zu sein scheint.

2) Specifische Wärme der Myristinsäure.

a. Im festen Zustande.

Die Darstellung der Säure ist früher beschrieben[1]). Der Schmelzpunkt liegt bei 53,8°. Zum Nachweis der Reinheit der Säure wurde das Silbersalz dargestellt und analysirt. 1,0673 Grm. myristinsaures Silber lieferte 0,3438 Grm. Silber oder 32,21 Proc., berechnet 32,24 Proc.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 298.

Angewandte Substanz: 3,605 Grm. Myristinsäure
4,3795 „ Glas + 3,9065 Grm. Platin.

	Wärmequelle	Temperatur	Quecksilber eingesogen			
			Per. II Grm.	Per. I Grm.	Per. III Grm.	Periode II−(I+III) Grm.
1	Luft	9,8°	0,4965	0,0556	0,0629	0,3780
2	„	10,5	0,5530	0,0629	0,0800	0,4101
3	Aetherdampf	35,2	1,5790	0,1157		1,4633
4	„	34,8	1,5435	0,0895		1,4540
5	„	34,7	1,5510	0,0900		1,4610
6	Schwefelkohlenstoffdampf	46,0	2,1605	0,0395	0,0500	2,0710
7	„	45,6	2,1560	0,0380	0,0410	2,0770
8	„	45,6	2,1680	0,0410	0,0500	2,0770

	Von d. Substanz eingesogenes Quecksilber cal.	Wärmewerth von Glas und Platin cal.	Wärmewerth der Myristinsäure cal.	Spec. Wärme für die Temperatur des Versuchs	Mittel
1	24,5	9,0	15,5	0,439	0,444
2	26,6	9,6	17,0	0,449	
3	95,0	33,8	61,2	0,482	0,487
4	94,4	33,4	61,0	0,486	
5	94,8	33,3	61,5	0,492	
6	134,4	44,2	90,2	0,541	0,551
7	134,8	43,8	91,0	0,554	
8	134,8	43,8	91,0	0,554	

Im Mittel der Beobachtungen beträgt daher die specifische Wärme der festen Myristinsäure

zwischen 0° und 10,2° = 0,444
„ 0° „ 34,9° = 0,487
„ 0° „ 45,7° = 0,551

Es findet daher ein ganz erhebliches Ansteigen der scheinbaren specifischen Wärme statt, je mehr die Beobachtungstemperatur sich dem Schmelzpunkt nähert.

b. Specifische Wärme der flüssigen Myristinsäure.

Die specifische Wärme der flüssigen Myristinsäure lässt sich nicht unmittelbar nach der Erkaltungsmethode bestimmen.

weil dabei die Schmelzwärme sich geltend macht. Doch lässt sich das Verfahren anwenden, wenn man zwei Bestimmungen mit einander combinirt, von denen die eine bei einer in der Nähe des Schmelzpunktes, etwas über demselben, liegenden Temperatur, die andere bei einer möglichst weit von dieser entfernten Temperatur ausgeführt wird. Wir bestimmten daher die Wärmecapacität der Myristinsäure zunächst nach dem Erwärmen in Acetondampf und in einer zweiten Versuchsreihe in Wasserdampf.

Substanz, Glas und Platin sind dieselben wie bei den vorigen Versuchen.

	Wärmequelle	Barometer Mm.	Temperatur	Quecksilber eingesogen Periode II Grm.	Periode I + III Grm.	Periode II−(I+III) Grm.
1	Acetondampf	—	55,6°	4,8920	0,0777	4,8143
2	„	—	55,6	4,9165	0,0954	4,8211
3	„	—	55,5	4,8975	0,0773	4,8202
4	Wasserdampf	758	99,9	6,9515	0,1045	6,8470
5	„	755	99,8	6,9215	0,0848	6,8367
6	„	747	99,5	6,9005	0,0665	6,8340
7	„	747	99,5	6,9105	0,0721	6,8384

	Von d. Substanz eingesogenes Quecksilber cal.	Wärmewerth von Glas und Platin cal.	Wärmewerth der Myristinsäure cal.	Wärmewerth der Myristinsäure für 55,6 resp. 100° cal.	Mittel cal.
1	312,4	53,4	259,0	259,0	
2	312,9	53,4	259,5	259,5	259,5
3	312,8	53,3	259,5	259,9	
4	444,3	99,2	345,1	345,4	
5	443,7	99,1	344,6	345,2	345,8
6	443,5	98,8	344,7	346,2	
7	443,8	98,8	345,0	346,5	

Die 3,605 Grm. Myristinsäure geben daher beim Erkalten von 100° bis 0° 345,8 cal. ab und beim Erkalten von 55,6° bis zu 0° 259,5 cal.

Würde daher die Menge geschmolzener Myristinsäure von 100° bis zu 55,6° oder um 44,4° erkalten, so würde sie 345,8 — 259,5 = 86,3 cal. verlieren und es ist demnach die specifische Wärme der geschmolzenen Myristinsäure zwischen 55,6 und 100°:

$$s = \frac{86,3}{3,605 \,.\, 44,4} = 0,5392.$$

Hiernach ist die Molekularwärme der geschmolzenen Myristinsäure = 228 × 0,5392 = 122,94 cal.

3) Specifische Wärme der Laurinsäure.

Zur Darstellung diente die vortreffliche Methode von Krafft[1]), welche es gestattet, diese früher so schwer zugängige Säure in beliebigen Mengen zu erhalten. Nach der Verseifung des Lorbeeröls und Abscheidung des Gemisches der Säuren wurde die Destillation im luftverdünnten Raume unter einem Druck von 100 Mm. Quecksilber vorgenommen. Es wurde dazu eine gewöhnliche Retorte von böhmischem Glase benutzt, welche, um Wärmeausstrahlung thunlichst zu vermeiden, mit einem Streifen Asbestpappe in einem Abstand von etwa 5 Mm. umgeben und oben mit einer Tafel Asbestpappe bedeckt war. Die Destillation wurde fortgesetzt, so lange das Uebergehende noch leicht erstarrte. Das Destillat zeigte meist einen Schmelzpunkt von etwa 35°, war also noch mit leicht schmelzenden oder flüssigen Säuren verunreinigt. Zur Fortschaffung der letzteren wurde die rohe Säure zu dünnen Tafeln ausgegossen, die zwischen Fliesspapier einem möglichst starken Drucke in einer Presse andauernd ausgesetzt wurden. Durch wiederholte Destillation, wobei immer die letzten Antheile zurückgelassen wurden, wurden Säuren von 41°—43° Schmelzpunkt erhalten, aus denen durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 70 Vol.-Proc. die constant bei 44° schmelzende Laurinsäure abgeschieden wurde.

Die Reinheit der Säure ergiebt sich aus der Analyse ihres Silbersalzes: 0,9686 Grm. laurinsaures Silber gaben 0,3398 Grm. Silber oder 35,09 Proc., berechnet 35,18 Proc.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1664.

a. Specifische Wärme der festen Laurinsäure.

Nach den bei der Myristinsäure gesammelten Erfahrungen schien es überflüssig, die specifische Wärme der festen Laurinsäure bei höheren Temperaturen zu ermitteln. Wir begnügten uns daher mit einer bei Lufttemperatur ausgeführten Bestimmung, welche folgende Resultate ergab:

Angewandte Substanz: 3,948 Grm. Laurinsäure,
3,388 „ Glas + 4,221 Grm. Platin.

	Temperatur	Quecksilber eingesogen			
		Periode II Grm.	Periode I Grm.	Periode III Grm.	Periode II − (I + III) Grm.
1	12,6°	0,6280	0,0735	0,0600	0,4945
2	12,3	0,5840	0,0540	0,0540	0,4760
3	10,8	0,5415	0,0585	0,0600	0,4230

	Von d. Substanz eingesogenes Quecksilber cal.	Wärmewerth von Glas und Platin cal.	Wärmewerth der Laurinsäure cal.	Spec. Wärme für die Temperatur des Versuchs	Mittel
1	32,1	9,4	22,7	0,456	
2	30,9	9,2	21,7	0,447	0,453
3	27,5	8,1	19,4	0,455	

Die specifische Wärme der festen Laurinsäure zwischen 0° und 11,9° ist daher 0,453.

b. Specifische Wärme der flüssigen Laurinsäure.

Zur Bestimmung der specifischen Wärme der flüssigen Säure wurde in einer Versuchsreihe die beim Erhitzen in Schwefelkohlenstoffdampf, und in einer zweiten Versuchsreihe die beim Erhitzen in Wasserdampf aufgenommene Menge von Wärme ermittelt.

	Wärmequelle	Bar.	Temp.	Quecksilber eingesogen			
				Per. II	Per. I	Per. III	Periode II−(I+III)
		Mm.		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
1	Schwefelkohlenstoffdampf	—	46,2°	4,5965	0,0600	0,0655	4,4710
2	"	—	46,1	4,4940	0,0635	0,0630	4,4675
3	"	—	46,0	4,6110	0,0675	0,0780	4,4655
4	Wasserdampf	743	99,4	6,9990	0,0655	0,0885	6,8450
5	"	740	99,3	7,0280	0,0885	0,0930	6,8465
6	"	742	99,3	7,0290	0,0930	0,0890	6,8470

	Von d. Substanz eingesogenes Quecksilber	Wärmewerth von Glas und Platin	Wärmewerth der Laurinsäure	Wärmewerth der Laurinsäure für 46 resp. 99,5°	Mittel
	cal.	cal.	cal.	cal.	cal.
1	290,1	36,1	254,0	253,6	253,7
2	289,9	36,0	253,9	253,7	
3	289,8	35,9	253,9	253,9	
4	444,2	80,2	364,0	363,8	364,1
5	444,3	80,1	364,2	364,2	
6	444,3	80,1	364,2	364,2	

Die 3,948 Grm. Laurinsäure gaben daher beim Erkalten von 99,3° bis 0° 364,1 cal. ab und beim Erkalten von 46° bis 0° 253,7 cal.

Würde daher diese Menge geschmolzener Laurinsäure von 99,3° bis 46°, oder um 53,3° erkalten, so würde sie 364,1 — 253,7 = 110,4 cal. verlieren, und es ist demnach die specifische Wärme der geschmolzenen Laurinsäure zwischen 46,0° und 99,3°:

$$s = \frac{110,4}{3,9480 \times 53,3} = 0,5246.$$

Hiernach ist die Molekularwärme der flüssigen Laurinsäure = 0,5246 × 200 = 104,92 cal.

Ableitung der Schmelzwärme.

Die beim Erkalten der über den Schmelzpunkt erhitzten Körper bis zum Nullpunkt abgegebene Menge von Wärme ist die Summe von drei Grössen:

a. der Menge von Wärme, welche erforderlich ist, um den Körper vom Nullpunkt bis zur Temperatur seines Schmelzpunktes zu erwärmen, oder das Produkt seiner Masse, seiner specifischen Wärme im starren Zustande, und der Temperaturdifferenz vom Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt;

b. der Schmelzwärme, welche zugeführt werden muss, um den starren Körper in den flüssigen Aggregatzustand überzuführen;

c. der Menge von Wärme, welche erforderlich ist, um den Körper von seinem Schmelzpunkte bis zur Endtemperatur zu erwärmen, oder das Produkt seiner Masse, seiner specifischen Wärme im flüssigen Zustande und der Temperaturdifferenz vom Schmelzpunkt bis zur Endtemperatur.

Da aus Vorhergehendem alle diese Grössen, mit Ausnahme der Schmelzwärme, bekannt sind, so lässt sich die Schmelzwärme berechnen, wobei allerdings die Voraussetzung gemacht werden muss, dass die, für das zwischen 0° und der Luftwärme liegende Temperaturintervall gefundene, specifische Wärme der wahren specifischen Wärme der festen Säuren entsprechend sei. Sollte dies auch nicht völlig zutreffen, so kann für unsere Zwecke ein Fehler daraus nicht hervorgehen, weil die Säuren bei der Bestimmung der Verbrennungswärme sich in demselben, oder doch in einem sehr ähnlichen Zustande befanden, wie bei der Bestimmung der specifischen Wärme.

a. Schmelzwärme der Laurinsäure.

Die hier in Betracht kommenden Werthe sind:

Schmelzpunkt 44,0°,
specifische Wärme der festen Säure 0,453,
„ „ „ flüssigen Säure 0,5246,
Wärmeabgabe d. flüssigen Säure v. 99,3 bis 0° = 364,1 cal.,
„ „ „ „ „ 46,0 „ 0° = 253,7 „

Demnach ist:

$$3{,}9480 \times (55{,}3 \times 0{,}5246 + 44{,}0 \times 0{,}453) + W = 364{,}1$$
$$3{,}9480 \times (\ 2{,}0 \times 0{,}5246 + 44{,}0 \times 0{,}453) + W = 253{,}7$$

und daraus $W = 171{,}1$ cal., oder die Schmelzwärme S:

$$S = \frac{171,1}{3,9480} = 43,34 \text{ cal. pro Gramm}$$

oder 8668 cal. pro Gramm-Molekül.

b. Schmelzwärme der Myristinsäure.

Schmelzpunkt 53,8°,
specifische Wärme der festen Säure 0,444,
" " " flüssigen Säure 0,5392,
Wärmeabgabe d. flüssigen Säure von 100° bis 0° 345,8 cal.,
" " " " " 55,6 " 0° 259,5 "

Demnach ist:

$$3,605 \times (53,8 \times 0,444 + 46,2 \times 0,5392) + W = 345,8$$
$$3,605 \times (53,8 \times 0,444 + 1,8 \times 0,5392) + W = 259,5$$

und daraus $W = 169,8$ cal. und

$$S = \frac{169,8}{3,605} = 47,10 \text{ cal. pro Gramm}$$

oder 10 739 cal. pro Gramm-Molekül.

Alle unsere Angaben beziehen sich auf die Bunsen'sche Calorie, deren Quecksilberwerth 15,41 Mgrm. ist. Nach den Untersuchungen von C. von Than[1]) beträgt die Menge von Quecksilber, welche vom Eiscalorimeter eingesogen wird, wenn man in dieses jene Wärmemenge einführt, welche von 1 Grm. Wasser von 15° bei der Abkühlung um 1° abgegeben wird, 15,2875 Mgrm. Um daher die mittelst der Bunsen'schen Calorien ermittelten Werthe mit gewöhnlichen Calorien vergleichen zu können, sind erstere mit $\frac{15,41}{15,28725}$ oder mit 1,008 zu multipliciren. Wir stellen die hiernach berechneten Werthe zusammen.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2 = 200$.

	Nach Bunsen's Calorien.	Nach gewöhnlichen Calorien.
Spec. Wärme der festen Säure	0,453	0,457
" " " flüssigen Säure . . .	0,5246	0,5288
Molekularwärme " " . . .	104,92	105,76
Schmelzwärme pro Gramm cal.	43,34	43,69
" " Gramm-Molekül cal. .	8668	8738

[1]) Wied. Ann. 14, 400.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2 = 228$.

	Nach Bunsen's Calorien.	Nach gewöhnlichen Calorien.
Spec. Wärme der festen Säure . . .	0,444	0,448
„ „ „ flüssigen Säure . .	0,5392	0,5435
Molekularwärme der flüssigen Säure .	122,94	123,92
Schmelzwärme pro Gramm cal. . . .	47,10	47,48
„ „ Gramm-Molek. cal.	10 739	10 825

Wärmeverlust pro Gramm: Laurinsäure.

Beim Erkalten von 99,3° bis 0°	92,96
„ „ „ 46° „ 0°	64,77
„ „ „ 12° „ 0°	5,48

Myristinsäure.

Beim Erkalten von 100° bis 0°	96,69
„ „ „ 55,6° „ 0°	72,56
„ „ „ 45,7° „ 0°	25,38
„ „ „ 34,9° „ 0°	17,14
„ „ „ 10,2° „ 0°	4,57

Dritte Abhandlung:

Ueber die Verbrennungswärme der Laurinsäure und der Myristinsäure;

von

F. Stohmann und P. Rodatz.

In unseren früheren Untersuchungen über die Verbrennungswärme der fetten Säuren[1]) fehlte uns die Laurinsäure, oder das erste Glied der eigentlich festen Säuren. Da wir jetzt über chemisch reines Material verfügen, so konnte diese Lücke ausgefüllt werden. Zugleich erschien es uns erwünscht, die Bestimmungen der Myristinsäure, welche bereits vor mehreren Jahren ausgeführt waren, und da die Beobachtungen unter einander nicht den Grad von Uebereinstimmung zeigten, welchen wir gegenwärtig zu erreichen gewohnt sind, mit neuem Material zu wiederholen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 297.

a. Verbrennungswärme der Laurinsäure.

	Chlorkalium im Calorimeterwasser	Wärmewerth		
		im Ganzen	d. Laurinsäure	pro Grm. Laurinsäure
	Grm.	cal.	cal.	cal.
0,539 Grm. Laurinsäure + 0,120 Grm. kryst. Milchz.	8,02	5152	4713	8744
0,5389 Grm. Laurinsäure + 0,120 Grm. kryst. Milchz.	8,01	5147	4708	8737
0,5363 Grm. Laurinsäure + 0,120 Grm. kryst. Milchz.	8,00	5128	4689	8743
0,5348 Grm. Laurinsäure + 0,120 Grm. kryst. Milchz.	7,98	5107	4668	8729

Im Mittel pro Gramm 8 738 cal.
pro Gramm Molekül 1 747 600 „

Nach den Ermittelungen der vorigen Abhandlung wird demnach der Wärmewerth der flüssig gedachten Laurinsäure:

	Gramm-Molekül	Gramm
Laurinsäure fest . . .	1 747 600 cal.	8738 cal.
Schmelzwärme . . .	8 738 „	44 „
Laurinsäure flüssig . .	1 756 338 „	8782 „

b. Verbrennungswärme der Myristinsäure.

	Chlorkalium im Calorimeterwasser	Wärmewerth		
		im Ganzen	der Myristinsäure	pro Grm. Myristinsäure
	Grm.	cal.	cal.	cal.
0,5370 Grm. Myristinsäure + 0,150 Grm. kryst. Milchz.	7,98	5386	4837	9008
0,5388 Grm. Myristinsäure + 0,150 Grm. kryst. Milchz.	8,00	5406	4857	9015
0,5383 Grm. Myristinsäure + 0,150 Grm. kryst. Milchz.	7,98	5395	4846	9002

Im Mittel pro Gramm 9 008 cal.
pro Gramm Molekül 2 053 824 „

Unsere früheren Bestimmungen haben im Mittel 9004 cal. pro Gramm ergeben und finden daher vollste Bestätigung.

Der Wärmewerth der flüssig gedachten Myristinsäure wird hiernach:

	Gramm Molekül	Gramm
Myristinsäure fest . . .	2 053 824 cal.	9008 cal.
Schmelzwärme	10 825 „	47 „
Myristinsäure flüssig , .	2 064 649 „	9055 „

Vergleicht man bei den festen Säuren den Wärmewerth des ersten und des letzten Gliedes der von uns untersuchten Reihe, den der Laurinsäure und den der Stearinsäure, miteinander, so ergiebt sich folgende Zahl:

Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	2 677 836 cal.
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	1 747 600 „
Differenz für	6 CH_2	930 236 „
Oder für	CH_2	155 039 „

Als Differenz für CH_2 haben wir früher aus den Werthen der Stearinsäure und Myristinsäure den Werth 156 231 cal. abgeleitet, mithin eine sehr geringe Abweichung.

Benutzen wir die Zahl 155 039 cal., um damit von der Laurinsäure aufwärts steigend den Werth für die einzelnen Glieder zu berechnen und die berechneten Zahlen mit den gefundenen zu vergleichen:

Feste Säuren.

	Gramm-Molekül		Gramm	
	berechnet cal.	gefunden cal.	berechnet cal.	gefunden cal.
Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$	1 747 600	1 747 600	8738	8738
Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$	2 057 678	2 053 824	9025	9008
Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$	2 367 756	2 361 856	9249	9226
Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$	2 677 834	2 677 834	9429	9429

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werthen ist daher durchaus befriedigend. Die grösste Abweichung findet sich bei der Palmitinsäure und beträgt hier 23 cal. pro Gramm, es verhält sich der gefundene zu dem berechneten Werth wie 100 : 100,2.

Unsere früheren Untersuchungen, bei denen wir den Werth der Caprinsäure mit dem von Louguinine gefundenen Werth der Capronsäure verglichen, haben uns gezeigt, dass unter den flüssigen Säuren ganz analoge Beziehungen obwalten wie unter den festen. Es liegt daher nahe, zu vergleichen, wie sich der Wärmewerth der flüssigen Säuren verhält, wenn man, von der Capronsäure ausgehend, den für die festen Säuren für CH_2 gefundenen Werth in die Rechnung einführt.

Flüssige Säuren.

		Gramm-Molekül		Gramm	
		berechnet cal.	gefunden cal.	berechnet cal.	gefunden cal.
Capronsäure,	$C_6 H_{12} O_2$	830 212	830 212	7157	7157
Caprinsäure,	$C_{10} H_{20} O_2$	1 450 368	1 455 686	8432	8463
Laurinsäure,	$C_{12} H_{24} O_2$	1 760 446	1 756 338	8802	8782
Myristinsäure,	$C_{14} H_{28} O_2$	2 070 524	2 064 649	9081	9055

Setzt man die gefundenen Werthe = 100, so werden die berechneten

bei der Caprinsäure . . . 99,6
„ „ Laurinsäure . . . 100,2
„ „ Myristinsäure . . 100,3.

Eine genauere Uebereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werthen ist nicht zu erwarten, und es folgt hieraus, dass in der Reihe der homologen Säuren, von der Capronsäure bis zur Stearinsäure, wenn dieselben gleichen Aggregatzustand haben, ein gleichmässiges Ansteigen des Wärmewerthes um je 155 Cal. für jedes einzelne Glied stattfindet.

Da die Zusammensetzung der Laurinsäure sich von der der Capronsäure um 6 CH_2 unterscheidet, und da die Myristinsäure 8 CH_2 mehr enthält als die Capronsäure, so multiplicirt sich bei ersterer jeder Fehler der Interpolationszahl um das sechsfache, bei letzterer aber um das achtfache. Dieser Fehler müsste sich, wenn er einigermassen erheblich wäre, in sehr starkem Maasse geltend machen, wenn

man die Verbrennungswärme derselben Säure, so wie sie für die feste Säure durch den Versuch gefunden und so wie sie für den flüssigen Zustand durch Interpolation berechnet ist, mit einander vergleicht. Und da die Differenz der Verbrennungswärme der flüssigen und festen Säure deren Schmelzwärme repräsentirt, so muss das Endresultat der Vergleichung um ein Beträchtliches von der beobachteten Schmelzwärme abweichen, wenn die Interpolationszahl falsch gewählt war.

Demnach ergiebt sich Folgendes:

Laurinsäure, flüssig, berechnet . .	8802	cal. pro Gramm
„ fest, gefunden . . .	8738	„ „ „
Differenz . .	64	cal. pro Gramm
Schmelzwärme	44	„ „ „
Myristinsäure, flüssig, berechnet . .	9081	cal. pro Gramm
„ fest, gefunden . . .	9008	„ „ „
Differenz . .	73	cal. pro Gramm
Schmelzwärme	47	„ „ „

Es handelt sich hier nicht um eine Controlle der Zahl für die Schmelzwärme, sondern um eine solche für den Werth der Interpolationszahl. Aus diesen Zahlen ergiebt sich aber, dass der durch die Interpolation begangene Fehler den Werth von 20 cal. bei der Laurinsäure und von 26 cal. bei der Myristinsäure nicht übersteigt, mithin verschwindend klein ist.

Leipzig, im Juni 1885.

Ueber Fulminursäure, I;

von

Alex. Ehrenberg.

Bei der grossen Beständigkeit der Fulminursäure und deren Salze einerseits und der Leichtigkeit andererseits, mit welcher sie durch Einwirkung der wenig eingreifenden Agentien auf Knallquecksilber entsteht, liess sich annehmen, dass der

Ergründung ihrer rationellen Zusammensetzung weniger Schwierigkeiten im Wege stehen würden, als der der Knallsäure, und dass sich von ihr aus vielleicht ein Schluss auf die Constitution letzterer würde ziehen lassen. Ich habe deshalb im Anschluss an meine früheren Versuche über die Fulmimate auch die Fulminursäure in den Bereich der Untersuchung gezogen. Obgleich die Versuche noch nicht abgeschlossen sind, will ich doch das bis jetzt Ermittelte zur Kenntniss bringen, da die von mir bisher erhaltenen Ergebnisse mit denen von Divers und Kawakita im vorletzten Hefte der Berliner Berichte [1]) gemachten Angaben im Widerspruch stehen.

Vorerst aber noch einige Worte über die Bildung der Fulminursäure selbst.

Fulminursaure Salze werden erhalten durch Kochen von Knallquecksilber mit Haloidalkalien [2]) oder Rhodanalkalien. [3]) Ferner habe ich deren Bildung auch beobachtet beim Erhitzen desselben Salzes mit Schwefeläthyl bei Gegenwart von Wasser [4]). Ich glaubte damals, das gebildete fulminursaure Ammon sei ein secundäres Zersetzungsprodukt, entstanden durch Einwirkung des Wassers auf ein aus dem Schwefelätyl entstehendes Produkt. Die geringe Menge des entstehenden Schwefelquecksilbers machte dies aber unwahrscheinlich, es schien vielmehr das Wasser auf Knallquecksilber zersetzend einzuwirken. Da beim Erhitzen von Knallquecksilber mit Wasser im Rohr auf 120° in Folge der gebildeten Kohlensäure selten ein Rohr der Zertrümmerung entging, so kochte ich das Salz mit Wasser am Rückflusskühler etwa acht Stunden lang. Das Knallquecksilber hat sich dann in ein rothbraunes Pulver verwandelt, welches die Eigenschaft zu explodiren nicht mehr besitzt. Man bemerkt bereits bei dem Versuche, Knallquecksilber aus Wasser umzukrystallisiren, den Beginn einer Zersetzung, indem die erhaltenen seidenartigen feinen Nadeln stets einen rothen Schein besitzen. Auch Liebig bemerkte bereits das Ab-

[1]) Band 18, Refer. S. 148.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **25**, 282; **97**, 53.
[3]) Dies. Journ. [2] **30**, 64.
[4]) Das. [2] **28**, 56.

nehmen der explosiven Eigenschaften beim längeren Kochen des Knallquecksilbers mit Wasser Das rothbraune Pulver besteht aus einem Gemisch von Quecksilberoxyd, Carbonat und Fulmimat. Ganz verdünnte Säuren lösen die beiden ersteren auf und lassen das Fulminat als gelblich weisses Pulver zurück. Durch Erwärmen mit Ammoniak wird das Quecksilbersalz zerlegt, und man erhält fulminursaures Ammon. Aus dem ersten wässrigen Filtrat vom rothbraunen Quecksilberniederschlage erhält man nach Entfernung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff fulminursaures Ammon. Dasselbe wurde durch das charakteristische Kupferammonsalz, sowie durch die Analyse identificirt.

0,332 Grm. Substanz gaben 111,9 Ccm. N bei 731 Mm. u. 12°.
0,282 Grm. Substanz gaben 0,1146 Grm. H_2O u. 0,254 Grm. CO_2.

Gefunden.		Berechnet.
24,56 %	C	24,66
4,50 „	H	4,11
38,62 „	N	38,36

Knallquecksilber wird also bereits durch längeres Kochen mit Wasser in Kohlensäure und fulminursaures Ammoniak zerlegt.

Divers und Kawakita sagen: „Auf fulminursaures Kali und fulminursaures Silber wirkt Salzsäure wenig ein; jedenfalls bildet sich weder Hydrooxylamin noch Ameisensäure.“ — Ich habe die Einwirkung von Salzsäure auf Fulminurate unter verschiedentlicher Abänderung des Verfahrens untersucht und habe stets Hydroxylamin erhalten. Die Einwirkung der Salzsäure auf fulminursaures Kali ist allerdings etwas träge, fulminursaures Silber jedoch wird mit Leichtigkeit angegriffen und diente daher vorzugsweise zu den folgenden Versuchen.

Einwirkung von wässriger Salzsäure auf fulminursaures Silber.

10 Grm. fulminursaures Silber wurden mit 30 Ccm. concentrirter Salzsäure eingeschlossen und einige Stunden auf 110° erhitzt. In den Rohren zeigte sich beim Aufblasen Druck, das entweichende Gas bestand zur Hauptsache aus

Kohlensäure. Mit Palladiumlösung konnten Spuren von Kohlenoxyd nachgewiesen werden.

Der Rohrinhalt wurde zur Trockne verdampft, die Salzmasse mit Wasser aufgenommen, vom AgCl abfiltrirt, und die Lösung in einer gewogenen Schale zur Trockne gebracht. Es resultirten 7 Grm. einer weissen Salzmasse, welche aus einem Gemenge von Chlorammonium und salzsaurem Hydroxylamin bestand. Durch Ausziehen der völlig trockenen Salzmasse mit absolutem Alkohol, Verdampfen dieses und Wiederholung dieser Manipulation wurde ein Salz erhalten, welches die Reaktionen des Hydroxylamins gegen Quecksilber- und Kupferlösungen auf das deutlichste zeigte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren mehrerer derartiger Portionen wurde das salzsaure Hydroxylamin analysenrein erhalten.

0,511 Grm. Substanz gaben 1,052 Grm. AgCl = 50,92 % Cl.

0,282 Grm. Substanz gaben 49,4 Ccm. N bei 780 Mm. Bar. und 7° = 20,40 % N.

$NH_3O.HCl$ enthält 20,14 % N und 51,08 % Cl.

Das gebildete Chlorammonium wurde ebenfalls analysirt.

1,04 Grm. Platinsalz gaben 0,4525 Grm. Pt = 43,51 %.
0,91 „ „ „ 0,3928 „ „ = 43,6 %.
Platinsalmiak enthält 43,83 % Pt.

Bei einem quantitativen Versuche wurden aus 10 Grm. fulminursauren Silbers 4,7 Grm. Chlorammonium und 2,0 Grm. salzsaures Hydroxylamin erhalten.

Unter der Annahme, dass ein Stickstoffatom der Fulminursäure als Hydroxylaminchlorhydrat und zwei Stickstoffatome als Ammonchlorid austreten würden, müsste man erhalten aus 10 Grm. Silberfulminurat 4,534 Grm. NH_4Cl und 2,903 Grm. NH_3OHCl.

Es wurde also bei dem qantitativen Versuche etwas weniger Hydroxylamin erhalten, als der Gleichung entspricht. Da sich bei der Zersetzung keine störenden Nebenproducte bilden, so habe ich zur genauen Feststellung der Menge des gebildeten Hydroxylamins dieses mit Jodlösung nach dem Verfahren von Meyeringh[1]) titrirt. — Es wurde

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1940.

zu diesem Zwecke der Rohrinhalt nach der Zusetzung zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen, vom AgCl abfiltrirt, das Filtrat auf ein bestimmtes Volum gebracht und Theile desselben titrirt. Das Resultat desselben war folgendes:

10 Grm. Silberfulminurat gaben im Mittel bei der ersten Analyse 2,614 Grm. Hydroxylaminchlorhydrat.

Bei der zweiten Analyse 2,656 Grm.

Berechnet waren 2,903 Grm.

Es geht also nur ein Stickstoffatom der Fulminursäure in Hydroxylamin über.

Obgleich es wenig wahrscheinlich ist, dass mehr Hydroxylaminsalz bei dieser Zersetzung vorübergehend gebildet und secundär in Ammonsalz übergeführt werde, habe ich doch versucht, das Silberfulminurat ohne Anwendung von Druck durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salzsäure zu zersetzen. Man erhält dann eine Salzmasse, welche Chlorammonium, salzsaures Hydroxylamin und freie Fulminursäure enthält. Die Fulminursäure treibt beim völligen Verdampfen die Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlorammonium aus und bildet fulminursaures Ammon. Nach mehrmaligem Eindampfen mit Salzsäure erhält man dann aber ein Gemenge von Chlorammon, salzsaurem Hydroxylamin und nur wenig Ammonfulminurat. Es wurde hier bei quantitativen Versuchen die für ein Atom Stickstoff geforderte Menge an Hydroxylaminchlorhydrat nicht erreicht, da ein Theil der Fulminursäure der Zersetzung entgeht. Daraus ergiebt sich, dass bei dem ersten Versuche durch Druck und höhere Temperatur Hydroxylaminsalz nicht in Ammonsalz umgewandelt wurde.

Knallquecksilber wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von Salzsäure völlig zersetzt, es wurde deshalb bei einem dritten Versuche alles Erwärmen ausgeschlossen. Da die Einwirkung eine äussert träge war, so blieb das Silberfulminurat circa zehn Tage mit concentrirter Salzsäure stehen. Hierauf wurde das Chlorsilber durch Filtriren mit Glaswolle abgetrennt, und die klare Flüssigkeit durch Stehen-

lassen über Schwefelsäure, Kalk und Kali zur Trockne gebracht. Aus dieser trockenen, freie Salzsäure nicht mehr enthaltenden Masse zieht absoluter Alkohol beim Erwärmen die nicht zerlegte Fulminursäure, sowie gebildetes Hydroxylaminsalz aus, während eine neue stickstoffhaltige Verbindung zum Theil ungelöst zurückbleibt, zum Theil beim Erkalten aus dem Alkohol sofort wieder auskrystallisirt. Die Bildung von Hydroxylamin wurde hier nur durch die reducirende Wirkung auf ammoniakalische Kupferlösung und durch das Verhalten gegen Quecksilberlösung constatirt.

Die neue, Stickstoff und Kohlenstoff haltende Verbindung hat die Eigenschaften einer Säure, sie unterscheidet sich von der Fulminursäure durch die Schwerlöslichkeit in Alkohol und durch die leichtere Löslichkeit ihres Silbersalzes in Wasser. Ein vorläufiger, in der beschriebenen Weise angestellter Versuch lieferte von dieser Verbindung zu wenig, um nach Reindarstellung derselben Analysen auszuführen; in grösserem Maassstabe angestellte Versuche sind noch nicht abgeschlossen, da das Entfernen der Salzsäure über Kali etc. längere Zeit in Anspruch nimmt. Die Hauptmenge der erhaltenen Salzmasse besteht aus unzersetzter Fulminursäure; Chlorammonium hat sich selbst nicht in Spuren gebildet.

Ein weiterer Versuch wurde in der Weise abgeändert, dass 100 Grm. Silberfulminurat mit 200 Ccm. concentrirter Salzsäure zehn Tage stehen blieben, und die dann vom Chlorsilber getrennte Flüssigkeit unter Abkühlung mit Silberoxyd versetzt wurde, bis sämmtliche Chlorwasserstoffsäure entfernt war und die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirte. Die gesammte Masse wurde auf dem Wasserbade erwärmt und filtrirt. Das Filtrat lieferte beim Verdampfen ein Silbersalz, welches nach öfterem Umkrystallisiren (das vorhandene Hydroxylamin bewirkt durch seine redncirende Eigenschaft zuerst immer Schwärzung der Krystalle) als Silberfulminurat erkannt wurde.

Der nach dem Filtriren verbleibende Rückstand, zum grössten Theil natürlich aus Chlorsilber bestehend, wurde mit Wasser stark aufgekocht und nochmals filtrirt; beim

Erkalten schieden sich weisse Blättchen aus, welche in kaltem Wasser ganz unlöslich, in heissem schwer löslich sind. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennen sie ruhig mit Flamme, sie sind nicht silberhaltig.

Eine Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,1585 Grm. Subst. gaben 0,0630 Grm. H_2O u. 0,1335 Grm. CO_2, entsprechend 4,416 % H und 22,96 % C.

Eine Stickstoffbestimmung konnte wegen Mangels an Substanz zur Zeit noch nicht ausgeführt werden.

Sobald ich in Besitz grösserer Mengen dieser Verbindungen gelangt bin, werde ich deren Untersuchung fortsetzen. Die Frage, welche der Untersuchung zu Grunde lag, beantwortet sich also in der Weise, dass die Einwirkung der Salzsäure auf Silberfulminurat ohne Erwärmen überhaupt anders verläuft, als bei Anwendung von Wärme; dass bei Zersetzung des Silberfulminurates mit Salzsäure auf dem Wasserbade die Zersetzung noch keine ganz vollständige ist, sich auf keinen Fall aber mehr Hydroxylamin bildet, als bei Anwendung von Druck und höherer Temperatur, und dass sich bei Anstellung des Versuchs in letzterwähnter Weise die einem Stickstoffatom äquivalente Menge salzsaures Hydroxylamin und zwei Stickstoffatomen äquivalente Menge Chlorammonium bildet.

Der Umstand, dass aus Fulminursäure durch Einwirkung von Salzsäure mit grosser Leichtigkeit ein Stickstoffatom als Hydroxylamin anstritt, macht es mir wahrscheinlich, dass dieselbe ein Oxyimid: NOH enthält.

Bereits Steiner[1]) machte kurz nach dem Erscheinen der V. Meyer'schen Arbeiten über die Oxime darauf aufmerksam, dass die Knallsäure vielleicht zweimal die Gruppe NOH enthalten möchte. Die Leichtigkeit, mit welcher die Hydroxylaminbildung sich vollzieht, macht dies in der That sehr wahrscheinlich. Der Auffassung der Knallsäure als Nitroacetonitril steht auch die Beobachtung entgegen, dass man als Zersetzungsprodukte keine Verbindungen erhält, welche der Präexistenz eines Cyans das Wort reden

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 1484.

würden. Andererseits ist die Bildung von Hydroxylamin auch aus dem Nitromethan selbst durchaus nicht mit so leichten Mitteln zu bewerkstelligen, sondern bedarf es hierzu der energischen Einwirkung rauchender Schwefelsäure.

Kekulé erwähnt, dass er durch Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber bei Gegenwart von Wasser nie reines Chlorpikrin erhalten habe, wohl aber bei Anwendung von Chlorkalk, und lässt sich dies vielleicht dahin deuten, dass die nebenbei stärker oxydirend wirkende unterchlorige Säure auch die Nitrosogruppe leichter in Nitryl: NO_2 unter gleichzeitiger Chlorirung überzuführen im Stande wäre. — Die Bildung von Blausäure, welche immer nur in geringer Menge bei einigen Zersetzungen statt hat, ist auch bei Isonitrosoverbindungen[1]) beobachtet worden. Ferner möchte ich noch darauf hinweisen, dass auch die Bildung von Isonitrosoverbindungen neuerzeit beobachtet worden ist bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Angehörige der Fettreihe, — so die Bildung des Oximidoessigäthers von Pröpper[2]) —, also unter Verhältnissen, welche der Bildung des Knallquecksilbers aus Alkohol sehr ähnlich sind. Vielleicht lassen sich stufenweise durch Einwirkung der Oxydationsprodukte des Alkohols auf salpetersaures Quecksilber Verbindungen erhalten, welche geeignet sind, auch auf die Bildung des Knallquecksilbers selbst einiges Licht zu werfen.

Von den vielen Formeln, welche sich für eine Verbindung der Zusammensetzung $C_3N_3O_3H_3$ denken lassen, scheint mir die folgende mit der Art der Zersetzung der Fulminursäure am meisten im Einklang zu stehen:

$$HON = C\left\langle\begin{matrix} OC{=}NH \\ OC-NH \end{matrix}\right. .$$

Die Zersetzung durch Salzsäure würde dann durch folgendes Schema interpretirt werden können:

---

[1]) Z. B. Isonitrosomalonsäure, Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 608, und Oximidoessigester, Ann. Chem. Pharm. **222**, 58; vergl. auch Anmerk. von A. Hantzsch, ebend. S. 65.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **222**, 46.

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H_2O & & & O & - & H_2 & \\ HCl & HON & = & C & \langle & OC & = & NH & HCl \\ & & & & \langle & OC & = & NH & HCl \\ & H_2 & & O & & O & & H_2 & \end{array}$$

d. h. die Isonitrosogruppe würde unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure (resp. Kohlenoxyd), analog der Zersetzung des Knallquecksilbers, als Hydroxylamin austreten, während die beiden Imidgruppen als Ammoniak, der Kohlenstoff als Kohlensäure abgespalten würden. Es liessen sich dann die Isomeriefälle für die beiden anderen aus Knallquecksilber erhaltenen Säuren der Zusammensetzung $C_3N_3O_3H_3$[1]) in folgender Weise erklären:

$$HN{=}C\begin{array}{l}\diagup O{-}C{=}NH \\ \diagdown O{-}C{=}NH\end{array}\!\!\rangle O \quad \text{und} \quad HN{=}C\begin{array}{l}\diagup C{=}NOH \\ \diagdown C{=}NOH\end{array}\!\!\rangle O\,.$$

Die eine Säure würde dann bei der gleichen Zersetzung durch Säure nur Ammonsalz, die andere Ammonsalz und eine zwei Stickstoffatomen entsprechende Menge Hydroxylaminsalz liefern.

Um zu entscheiden, ob das in den Fulminuraten durch Metalle vertretene Wasserstoffatom direct an Stickstoff gebunden sei, ob es Bestandtheil einer Isonitrosogruppe, oder ob es in irgend einer anderen Beziehung zum ganzen Complex stehe, schien die Untersuchung der Zersetzungsprodukte eines Alkylsubstitutionsproduktes der Fulminursäure durch Säuren am vortheilhaftesten zu sein.

Liebig[2]) giebt an, dass er einen Aether der Fulminursäure nach den gewöhnlichen Methoden nicht habe erhalten können. — Dagegen berichtet Schischkoff[3]), dass er durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Alkohol, welcher das

---

[1]) Isofulminursäure, erhalten durch Einwirkung von HCl auf Knallquecksilber bei Ausschluss von Wasser, dies. Journ. [2] **30**, 55, und β-Isofulminursäure, über welche L. Scholvien demnächst berichten wird. (Priv. Mitth. von L. Scholvien.)

[2]) Ann. Chem. Pharm. **95**, 290.

[3]) Das. **97**, 61.

Kalisalz der Fulminursäure suspendirt enthalten, in der That den Aether der Fulminursäure erhalten habe. Derselbe stelle eine angenehm gewürzhaft riechende Flüssigkeit dar, welche sich nicht ohne Zersetzung destilliren lasse. Ich kann die Angaben Schischkoff's über den Verlauf der Reaction bestätigen, nur mit der Abweichung, dass die entstehende Flüssigkeit nicht der Aether der Fulminursäure ist.

Uebergiesst man Kaliumfulminurat mit Alkohol und leitet Salzsäuregas ein, so verwandelt sich das Salz nach und nach in Chlorkalium. Filtrirt man nun durch Glaswolle und unterwirft das Filtrat der Destillation aus dem Wasserbade, um überschüssige Salzsäure, Chloräthyl und Alkohol zu entfernen, so scheidet sich nach einiger Zeit eine weisse Salzmasse aus. Da diese immer mehr zunahm, so wurde die Destillation unterbrochen und erst nach nochmaliger Filtration des Kolbeninhaltes fortgesetzt. Auch jetzt trübte sich der Kolbeninhalt noch durch eine geringe Ausscheidung. Als aus dem Wasserbade nichts mehr überdestillirte, wurde der Rückstand mit dem gleichen Volum Wasser versetzt, und die hierbei sich ausscheidende ölige Flüssigkeit, welche sich am Boden sammelte, im Scheidetrichter vom Wasser getrennt.

Die bei der Destillation ausgeschiedene Salzmasse wurde mit Alkohol gut ausgewaschen. Wie die Untersuchung lehrte, bestand dieselbe aus reinem Chlorammonium. Die Analyse des Platindoppelsalzes gab folgende Werthe:

1,0260 Grm. Platinsalz gaben 0,448 Grm. Pt = 43,66 %.
0,5970 „ „ „ 0,2625 „ „ = 43,97 %.

Gefunden.	Berechnet.
43,66 %	43,83
43,97 „	—

Die wässrige Flüssigkeit, welche von dem öligen Produkte abgehoben war, wurde verdampft und hinterliess eine Salzmasse, in welcher Salmiak, Ammonfulminurat, eine später noch näher zu beschreibende Verbindung, sowie Hydroxylaminsalz, welches allerdings nur durch die reducirende

Wirkung auf ammoniakalische Kupferlösung, nachgewiesen wurde.

Das abgehobene ölige Produkt, welches in der That, wie Schischkoff angiebt, einen angenehmen gewürzartigen Geruch besitzt, schied beim längeren Stehen eine geringe Menge kleiner prismatischer Kryställchen ab. Durch Destillation — selbst bei vermindertem Druck — liess sich das Produkt nicht reinigen, es zersetzt sich beim Erhitzen unter Gasentwickelung, welche auch nach dem Entfernen der Heizquelle noch lange Zeit anhält. Eine Analyse, welche jedoch mit dem rohen (zuvor mit Chlorcalcium getrockneten) Produkt vorgenommen wurde, zeigte zur Genüge, dass ein Aether der Fulminursäure nicht vorliegen könne.

0,167 Grm. Substanz gaben 13 Ccm. N bei 9° und 732 Mm. Bar.

Gefunden.	Berechnet für $C_3H_2(C_2H_5)N_3O_3$.
8,29 % N	26,75 % N

Es wurde nunmehr versucht, das Produkt durch Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen. In der That destillirt in einem starken Dampfstrome mit dem Wasser eine farblose ölige Flüssigkeit über, welche sich am Boden des Gefässes absetzt. Da sich von dem Oel in der verhältnissmässig grossen Menge überdestillirten Wassers nicht unbeträchtliche Quantitäten gelöst hatten, so wurde das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, und dieser abgehoben. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium entwässert, der Aether im Wasserbade abdestillirt, und das ölige Residuum in einem Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin von den letzten Spuren Feuchtigkeit und Aethers befreit. Nach fünftägigem Stehen begann das Oel sich leicht zu trüben. Um vor weitergehender Zersetzung einige Analysen ausführen zu können, wurden einige Kugeln mit dem Oel gefüllt und zwar, um jede Zersetzung durch Erwärmen auszuschliessen, durch Evacuiren derselben; am anderen Tage waren jedoch die Ausscheidungen in den Kügelchen so beträchtlich geworden, dass von einer Analyse abgesehen werden musste. Das ölige Produckt zersetzt sich also im reinen Zustande von selbst.

Versetzt man die trockene ätherische Lösung dieser Verbindung mit alkoholischem Ammoniak, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem Brei feiner weisser Blättchen, welche nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen Fettglanz zeigen. Aus Alkohol lässt sich dieses neue Produkt umkrystallisiren, man erhält es so ebenfalls in Blättchen; in Wasser ist es leicht löslich, nach dem Eindampfen aber nicht krystallinisch zu erhalten, der Geruch desselben erinnert leicht an den des Acetamids. Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure das ursprüngliche Oel wieder ab. Silberlösung erzeugt in derselben Lösung einen dunklen Niederschlag, beim Erwärmen bekleidet sich die Glaswand mit einem Spiegel.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,3625 Grm. Subst. gaben 0,2105 Grm. H_2O u. 0,4980 Grm. CO_2.
II. 0,2457 „ „ „ 0,1505 „ „ „ 0,3395 „ „
III. 0,3330 „ „ „ 0,2000 „ „ „ 0,4650 „ „

I. 0,4530 Grm. Subst. gaben 56,4 Ccm. N bei 15° u. 723 Mm. Bar.
II. 0,5595 „ „ „ 66,6 „ „ „ 12° „ 730,5 „ „
III. 0,456 „ „ „ 53 „ „ „ 11,5° „ 730 „ „

Aus diesen Daten erhält man die Formel $C_6H_{14}N_2O_5$.

Die Substanz verliert beim Trocknen über Schwefelsäure nach und nach Ammoniak, daher zeigen die Analysen, entsprechend der Dauer der Exposition, einen Mehrgehalt von Kohlenstoff bei Abnahme von N und H.

Gefunden.			Berechnet.
38,08	37,68	37,46	37,11 % C
6,67	6,80	6,45	7,22 „ H
13,27	13,57	13,86	14,43 „ N

Dass aber in der That eine Verbindung von der Formel $C_6H_{14}N_2O_5$ vorliege, ergab sich aus den Analysen der weiter unten zu beschreibenden entsprechenden Anilinverbindung.

Die Ammonverbindung schmilzt glatt bei 152°, wenige Grade darüber zersetzt sie sich unter Ammoniakentwickelung und hinterlässt eine neue krystallinische Substanz, deren Untersuchung mich noch beschäftigen wird.

Versetzt man die getrocknete ätherische Lösung des obigen Oels mit Anilin, so erhält man beim Abblasen des Aethers

ein krystallinisches Produkt, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether, in welchem es sehr leicht löslich ist, gereinigt wurde. Es stellt so ein weisses Pulver dar, welches sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erweist. In Alkohol ist es ebenfalls leicht löslich und wird beim Verdunsten desselben in wohl ausgebildeten Krystallnadeln erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 81°. — Die Analysen gaben folgende Resultate:

0,2355 Grm. Substanz gaben 0,1390 Grm. H_2O u. 0,4590 Grm. CO_2.
0,3115 „ „ „ 0,1875 „ „ „ 0,6080 „ „
0,4565 Grm. Substanz gaben 40 Ccm. N bei 13° und 730 Mm. Bar.
0,3315 „ „ „ 30 „ „ „ 14° „ 729 „ „

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung: $C_{12}H_{18}N_2O_5$.

Gefunden.		Berechnet.
53,22	53,15	53,33 % C
6,68	6,56	6,66 „ H
9,94	10,20	10,39 „ N

Zieht man von dem Ammonprodukt: $C_6H_{14}N_2O_5$ ein Molekül NH_3 ab, so erhält man die Formel $C_6H_{11}NO_5$; dieselbe erhält man bei Abzug von 1 Mol. Anilin von der Verbindung $C_{12}H_{18}N_2O_5$. Es scheint, als ob diese Zusammensetzung dem Oel zukäme und die eben beschriebenen Verbindungen directe Additionsprodukte seien.[1]) Das Oel geht mit Methylamin und Aethylamin ebenfalls Verbindungen ein, die Produkte sind in Aether leicht löslich, krystallisiren in Nadeln und sind an der Luft leicht zerfliesslich. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (Chlorhydrat und Natriumacetat) reagirt es unter Abscheidung eines rothbraunen Oeles. Es erinnert also in seinen Reactionen an aldehydartige Verbindungen, wenn man sich das Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, gegen Ammoniak und Aminbasen — und die Rückzersetzung durch Chlorwasserstoffsäure — sowie gegen Phenylhydrazin vergegenwärtigt.

---

[1]) Die mit dem rohen Oel vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab für diese Formel ein hinlänglich stimmendes Resultat:

0,167 Grm. Substanz gaben 13 Ccm. N bei 9° und 732 Mm. Bar.

Gefunden.	Berechnet für $C_6H_{11}NO_5$.
8,29 %	7,91 % N

In concentrirter Salpetersäure löst sich das Oel auf, erwärmt man sodann gelinde, so treten unter Gasentwickelung rothe Dämpfe auf, die Reaction wird von selbst heftiger und dauert längere Zeit an; nachdem diese stürmische Reaction vorüber ist, scheidet sich wieder ein schwach gelbliches Oel ab, welches mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden kann. Trennt man das Oel von der überschüssigen Säure und verdampft diese, so erhält man Oxalsäure als Rückstand. — Da nach der Art der Entstehung des ursprünglichen Oeles aus Fulminurat und Chloräthyl die Anwesenheit von Aethyl in demselben vorausgesetzt werden kann, so lässt sich die bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehende Oxalsäure als Oxydationsprodukt dieser Gruppe mit Leichtigkeit denken. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wird man dem Oel daher die Zusammensetzung $C_4H_6(C_2H_5)NO_5$ beilegen können. Ich verschiebe die Aufstellung eines Namens für diese und die vorbesprochenen Verbindungen zur Zeit, bis ich einen besseren Einblick in ihre gegenseitigen Beziehungen zu einander gewonnen habe.

Setzt man das Einleiten von Chlorwasserstoffgas in den das Kaliumfulminurat enthaltenden Alkohol sehr lange fort, so bemerkt man nach und nach eine starke Ausscheidung eines kleinkrystallinischen pulverförmigen Körpers, und die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei der im Vorstehenden beschriebenen Behandlung nur sehr wenig des ätherartigen Oeles. Dieses Produkt ist in kaltem Wasser schwer löslich; man kann es daher durch Schütteln mit diesem vom Chlorkalium befreien. Zweckmässiger ist es, die ausgeschiedene Masse mit Alkohol auszuwaschen und aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren, wobei das Chlorkalium zurückbleibt. Das neue Produkt krystallisirt aus Alkohol in äusserst dünnen, aber verhältnissmässig grossen Blättchen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in heissem leichter, beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung erhält man es in spiessigen oder federartigen Kryställchen. — Es ist eine wohl charakterisirte Säure, zersetzt Carbonate unter Kohlensäureentwickelung und bildet ein krystallinisches Silber- und Barytsalz, beide in Nadeln krystallisirend. Das Ammon-

salz bildet beim langsamen Verdunsten der Lösung wohl ausgebildete rhombische Tafeln. Ich beabsichtige in Kurzem weitere Mittheilungen über diese Verbindungen zu machen.

Tübingen, Laboratorium für angewandte Chemie.
Mai 1885.

Ueber Chlor- und Bromfulminursäure;

von

Demselben.

Ueber die Einwirkung von Halogenen auf Fulminursäure liegen bereits ältere Arbeiten von Kekulé vor, welcher fand, dass Brom mit Fulminursäure bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Dibromnitroacetonitril reagire. Chlorkalk erzeugt aus Fulminursäure Chlorpikrin. Da die Halogene aus Knallquecksilber bei Abschluss von Wasser in anderer Weise reagiren, als bei Gegenwart desselben, so schien es mir wahrscheinlich, dass dies auch bei der Fulminursäure der Fall sein werde. Diese Annahme hat sich bestätigt.

Leitet man Chlor in Aether, welcher Silberfulminurat suspendirt enthält, so wird viel Chlor absorbirt und das Silberfulminurat vollständig zersetzt. Man muss bei dieser Zerlegung für gute Kühlung Sorge tragen.

Das fein zerriebene, im Aether suspendirte Silberfulminurat wird beim Umschütteln des Gefässes sofort bis an die Oberfläche der Flüssigkeit gewirbelt, das gebildete Chlorsilber setzt sich als compacte Masse zu Boden. Wenn nach längerem Einleiten beim Umschütteln sich kein Fulminurat mehr bemerkbar machte, wurde das Einleiten des Chlors unterbrochen, und der Aether vom Chlorsilber abfiltrirt. In diesem Aether ist die Monochlorfulminursäure gelöst enthalten. Versucht man den Aether durch Destillation im Wasserbade zu entfernen, so wird der Rückstand gelb oder völlig zersetzt; entfernt man den Aether jedoch

durch Aufblasen eines starken Luftstromes auf die in einer flachen Schale befindliche Flüssigkeit, so erhält man eine blendend weisse Krystallmasse. War der Aether völlig wasserfrei, so ist keine Spur einer Zersetzung bemerkbar; geringe Mengen von Wasser bewirken aber bereits eine Gelbfärbung des Produktes und das Auftreten eines stechenden Geruches. Die Ausbeute an diesem Produkte ist eine gute, aus 100 Grm. Silberfulminurat erhielt ich etwa 50 Grm. krystallinischen Rohproduktes. Dasselbe ist in Alkohol und in Aether leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol nicht löslich. Zum Umkrystallisiren erwies sich das Chloroform am geeignetsten. Die Verbindung ist in heissem Chloroform leicht löslich und krysallisirt beim Erkalten in derben spiessigen Krystallen wieder aus. Auch in Wasser ist die Verbindung leicht löslich, nach einiger Zeit tritt jedoch Gelbfärbung ein; erwärmt man die Lösung, so färbt sie sich rothgelb bis braun unter Gasentwickelung und Abscheidung eines gelben Oeles von stechendem, entfernt an die gechlorten Nitromethane erinnerndem Geruche. Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, welcher beim Erwärmen unter Abscheidung von Chlorsilber zersetzt wird. Ammoniak zu einer concentrirten wässrigen Lösung der Chlorfulminursäure zugesetzt, reagirt mit derselben unter Erwärmung und Braunfärbung, also augenscheinlich unter Zersetzung. Setzt man jedoch Ammoniak vorsichtig zu einer verdünnteren, mit Eis gekühlten Lösung der Säure, so bleibt die Flüssigkeit farblos und hinterlässt beim Abdunsten über Schwefelsäure an einem kühlen Orte farblose lange fadenförmige Krystalle, welche jedenfalls das Ammonsalz der Säure darstellen. Die wässrige Lösung dieses Salzes mit Silbernitrat versetzt scheidet nach einiger Zeit derbe spiessige Krystalle eines Silbersalzes aus.

Analyse der Monochlorfulminursäure $C_3H_2ClN_3O_3$:

0,9910	Grm.	Subst.	gaben	0,8660 Grm. AgCl.	
0,8848	„	„	„	0,7805 „ „	
0,3240	„	„	„	0,2602 „ CO_2	u. 0,0408 Grm. H_2O.
0,5730	„	„	„	137,2 Ccm. N bei 727 Mm. Bar. u. 21°.	

	Gefunden.		Berechnet
	I.	II.	für $C_3H_2ClN_3O_3$.
C	21,90	—	22,02 %
H	1,398	—	1,22 „
N	26,03	—	25,68 „
Cl	21,68	21,822	21,71 „

Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Blei ausgeführt, zur Chlorbestimmung wurde die Säure mit Kalilauge unter Zusatz von Salpetersäure eingedampft und geglüht, die Lösung sodann mit Silbernitrat gefällt.

Ein Silbersalz von der Zusammensetzung: $C_3HClAgN_3O_3$ wurde in folgender Weise dargestellt:

16,5 Grm. Chlorfulminursäure wurden in Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 17 Grm. Silbernitrat (berechnete Quantität) zugesetzt, der entstandene krystallinische weisse Niederschlag wurde mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und rasch an der Luft getrocknet.

0,3235 Grm. Silbersalz gaben 0,1732 Grm. AgCl.

	Gefunden.	Berechnet für $C_3HClAgN_3O_3$.
Ag	40,30	39,92 %

Setzt man eine Lösung von Chlorfulminursäure zu einem Ueberschuss von Silbernitratlösung, so erhält man einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher nach dem Absaugen, Waschen mit Alkoholäther und Trocknen bei der Analyse Zahlen liefert, die annähernd auf ein Salz von der Formel $C_3ClAg_2N_3O_3$ stimmen.

Alkoholisches Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung der Chlorfulminursäure vorsichtig zugesetzt, bewirkt Ausscheidung einer weissen, mikrokrystallinischen Masse, welche jedenfalls das Ammonsalz der Chlorfulminursäure darstellt, sich aber bisher nicht rein erhalten liess, da sie sich während des Absaugens und Trocknens selbst bei schnellem Arbeiten gelb bis braun färbt, sich also leicht zersetzt.

Versetzt man eine frisch bereitete wässrige Lösung von Chlorfulminursäure — oder des Ammonsalzes — mit ammoniakalischer Kupferlösung, so gesteht die Flüssigkeit zu einem Haufwerk feiner langer Krystallnadeln von rothvioletter Farbe, welche nach dem Trocknen einen äusserst leichten

Filz darstellen; diese Verbindung entspricht jedenfalls dem Cuproammonfulminurat.

Alle diese Salze sind, gleich der Monochlorfulminursäure selbst, in wässriger Lösung oder etwas feuchtem Zustande äusserst leicht zersetzlich.

Nimmt man die Zersetzung der Chlorfulminursäure durch Wasser in einem geeigneten Gefässe vor, indem man dieselbe mit Wasser in einer Retorte längere Zeit kocht, so geht mit den Wasserdämpfen ein aromatisch riechendes, etwas stechendes — ganz entfernt im Geruch an die gechlorten Nitromethane erinnerndes — Oel über, während der Retortenrückstand beim Verdampfen eine Masse liefert, in welcher sich Chlorammonium nachweisen liess.

Ich habe ferner versucht, durch Einwirkung von Chlor auf in Aether suspendirtes monochlorfulminursaures Silber eine Dichlorfulminursäure darzustellen und dabei eine äusserst zerfliessliche Masse erhalten, welche nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte; die Masse macht jedoch nicht den Eindruck einer homogenen Verbindung, und durch Umkrystallisiren ist es mir bisher noch nicht gelungen, zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen.

Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Chlorfulminursäure mit Nitromethannatrium und mit Natracetessigäther im Rohr scheidet sich Chlornatrium ab, und beim Verdunsten des alkoholischen Filtrates erhält man neue krystallisirende Verbindungen. Das aus Natracetessigester erhaltene Produkt bildet grosse, sehr leichte, flache spiessige Krystalle. Ich beabsichtige, die Zersetzungen der Chlorfulminursäure weiter zu verfolgen.

Die der Monochlorfulminursäure entsprechende Bromverbindung lässt sich mit Leichtigkeit erhalten.

Zu diesem Zwecke wurde in Aether, welcher Silberfulminurat suspendirt enthielt, Brom tropfenweise eingetragen, bis nach längerem Schütteln die gelbe Farbe der Lösung nicht mehr verschwand, also freies Brom zu erkennen war. Das Silber des angewandten Salzes wurde völlig in Bromsilber umgewandelt, und der Aether hinterliess nach dem Filtriren und Abblasen mittelst eines kräftigen Luftstromes

eine weisse Krystallmasse, welche die gewünschte Bromfulminursäure darstellte. Zur Zersetzung von 30 Grm. Silberfulminurat wurden 19 Grm. Brom verbraucht, und die Ausbeute an Bromfulminurat betrug 21 Grm. Die Zersetzung geht also nach dem Schema vor sich:

$$C_3H_2AgN_3O_3 + Br_2 = C_3H_2BrN_3O_3 + AgBr.$$

Die Monobromfulminursäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol; in kaltem Wasser ist sie etwas löslich, leichter beim Erwärmen, jedoch wird die Lösung dann bald unter Abscheidung eines gelben, mit Wasserdämpfen flüchtigen Oeles von etwas stechendem Geruch, unter Braunfärbung der Flüssigkeit und Kohlensäureentwickelung zersetzt. Die Monobromfulminursäure ist jedoch durch Wasser in der Kälte weniger leicht zersetzlich, wie die Chlorfulminursäure.

Auch hier erwies sich das Chloroform als zweckmässig zum Umkrystallisiren. Die Säure krystallisirt daraus in feinen weissen Blättchen, welche sich beim Erhitzen zersetzen. Erhitzt man die Bromfulminursäure mit wenig Wasser auf dem Wasserbade, so findet plötzliche Zersetzung unter explosionsartig starker Dampfentwickelung statt. Mit viel Wasser in einer Retorte der Destillation unterworfen, giebt dieselbe, wie bereits erwähnt, ein mit den Wasserdämpfen übergehendes Oel. Eine Stickstoffbestimmung, welche mit dem getrockneten Oel vorgenommen wurde, gab nur 2 Proc. N; das Produkt ist demnach stickstofffrei und nur durch eine geringe Beimengung eines stickstoffhaltigen Körpers — vielleicht Brompikrin — verunreinigt.

Analysen der Monobromfulminursäure:

0,6577 Grm. Subst. gaben 0,5920 Grm. AgBr.
0,6145 „ „ „ 0,5510 „ „
0,5500 „ „ „ 0,354 „ CO_2 u. 0,0555 Grm. H_2O.

	Gefunden.		Berechnet für $C_3H_2BrN_3O_3$.
C	17,55	—	17,31 %
H	1,12	—	0,96 „
Br	38,16	38,40	38,46 „

Durch Eintragen einer kalt bereiteten wässrigen Lösung von Bromfulminursäure in eine Silbernitratlösung wurde ein Niederschlag erhalten, welcher nach dem Absaugen und Trocknen bei der Analyse auf die Formel $C_3Ag_2BrN_3O_3$ stimmende Zahlen lieferte.

0,7100 Grm. Silbersalz gaben 0,6340 Grm. AgBr, entsprechend 51,30 % Ag.

$C_3Ag_2BrN_3O_3$ verlangt 51,18 % Ag.

Jedenfalls wird sich durch Eintragen der berechneten Menge Silbernitrat in eine Lösung von Bromfulminursäure auch das dem chlorfulminursauren Silber $C_3HAgClN_3O_3$ entsprechende Satz: $C_3HAgBrN_3O_3$ darstellen lassen.

Beim Erwärmen des Silbersalzes mit Wasser scheidet sich Bromsilber ab.

Trägt man in Aether, welcher das Silbersalz der Fulminursäure suspendirt enthält, eine concentrirte Lösung von Jod in Aether ein, so wird die Flüssigkeit entfärbt unter Bildung von Jodsilber und der entsprechenden Jodverbindung. Beim Verdampfen des Aethers erhält man eine Krystallmasse, welche sich jedoch leicht unter Jodausscheidung zu zersetzen scheint; bisher ist es mir noch nicht gelungen, dieselbe durch Umkrystallisiren in befriedigender Form zu erhalten.

Ich beabsichtige die Untersuchung der Halogensubstitutionsprodukte der Fulminursäure fortzusetzen.

Tübingen, Laboratorium für angewandte Chemie, Juni 1885.

Ueber Pikrylsulfonsäure und pikrylsulfonsaures Natron;

von

C. Willgerodt.

Die Pikrylsulfonsäure hoffte ich aus dem Pikryldisulfid durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in derselben Weise zu gewinnen, wie die unsymmetrische m-Dinitrobenzolsulfonsäure, die von P. Mohr und mir[1]) zuerst aus dem α-Dinitrophenyldisulfid dargestellt wurde. Nach dem Abdampfen des Pikryldisulfides mit rauchender Salpetersäure konnte indessen nur Pikrinsäure und Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Aus diesem Grunde habe ich vor der Hand von der Oxydation besagter Schwefelverbindung Abstand genommen und die Pikrylsulfonsäure nach einer anderen Methode zu erzeugen gesucht.

Das pikrylsulfonsaure Natron entsteht mit Leichtigkeit, wenn man eine alkoholische Pikrylchloridlösung mit einem Ueberschuss von saurem schwefligsaurem Natron eine zeitlang zum Kochen erhitzt, nach der Gleichung:

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + 2\,HNaSO_3 = C_6H_2(NO_2)_3SO_3Na + NaCl + H_2O + SO_2.$$

Das Sulfit gelangte immer im festen Zustande zur Anwendung, und wurde dadurch erhalten, dass eine mit schwefliger Säure übersäuerte Sodalösung auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation und fast zur Trockne eingedampft wurde. — Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass ein Tropfen der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr giebt. Nach vollendeter Umsetzung des Pikrylchlorides wird die alkoholische Lösung von den in diesem Lösungsmittel unlöslichen anorganischen Salzen abgegossen, filtrirt und bis zur Krystallisation auf dem

[1]) Tageblatt der 57. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Magdeburg, S. 303.

Wasserbade eingeengt. Das sich ausscheidende pikrylsulfonsaure Natron erscheint gelb, weil demselben geringe Mengen von Natriumpikrat anhängen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Pressen der Krystalle zwischen Fliesspapier lässt sich das pikrinsaure Salz vollständig entfernen, sodass das pikrylsulfonsaure Natron schliesslich in farblosen, durchsichtigen, grossen wohl ausgebildeten, von rhombischen und rhomboïdischen Flächen begrenzten Krystallen erhalten wird.

Das pikrylsulfonsaure Natron enthält zwei Moleküle Krystallwasser; dasselbe löst sich leicht und fast farblos in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol auf; in Aether ist es fast unlöslich. Die Krystalle verwittern bei gewöhnlicher Temperatur nicht und lassen sich aufbewahren, auf 100° erhitzt, entweicht das Wasser vollständig.

Uebergiesst man pikrylsulfonsaures Natron mit der wässerigen Lösung irgend eines Alkalis, so tritt momentan gelbrothe Färbung auf, weil sich pikrinsaures und schwefligsaures Alkali bilden. Die Sulfongruppe lässt sich somit schon in der Kälte mit Hülfe alkalischer Lösungen von der Verbindung abspalten. Werden die gelben Lösungen mit Salzsäure übersäuert, so kann man die Pikrinsäure mit Aether ausschütteln; die in dieser Weise gewonnene Säure schmolz gegen 120°. — Uebergiesst man das Natronsalz dieser Sulfonsäure dagegen mit rauchender Salpetersäure, so wird, selbst beim Verjagen der letzteren, nicht einmal die organische Säure frei, das Salz bleibt unverändert. Nach der Erfahrung, die ich bei der Oxydation des Pikryldisulfides mit rauchender Salpetersäure gemacht hatte, glaubte ich die Sulfongruppe auch hier mit Leichtigkeit durch Salpetersäure in Form von Schwefelsäure abspalten zu können; diese Annahme hat sich somit als nicht zutreffend erwiesen.

Das wasserhaltige Natronsalz wurde analysirt:

	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_3SO_3Na + 2H_2O$.	Gefunden.
H_2O	10,30 %	10,60 %
Na	6,55 „	6,45 „
S	9,11 „	9,40 „

Das pikrylsulfonsaure Natron kann über 300° erhitzt

werden, ohne sich wesentlich zu verändern; es schmilzt auch nicht bei dieser Temperatur. Wird dasselbe aber auf einem Platinspatel erhitzt, so explodirt es, wenn auch lange nicht mit der Heftigkeit der Pikrate oder des thiopikrinsauren Kalis.

Die Pikrylsulfonsäure wird aus dem Natriumsalz dadurch gewonnen, dass die wässrige Lösung desselben mit concentrirter Schwefelsäure übersäuert wird. Die so in Freiheit gesetzte organische Säure lässt sich aus der wässerig schwefelsauren Lösung mit Aether ausschütteln. Der erste Aetherauszug ist, wenn das Natronsalz noch nicht vollkommen farblos war, durch die mit in Lösung gegangene Pikrinsäure gelb gefärbt. Verjagt man, nachdem man einmal mit nicht zu viel Aether ausgezogen hat, den in Lösung gegangenen Aether, und engt man dabei gleichzeitig die wässerig schwefelsaure Lösung der Pikrylsulfonsäure auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich diese organische Säure beim Erkalten der Flüssigkeit in grossen, farblosen Krystallen aus, die scheinbar die Form des Natronsalzes haben.

Die Pikrylsulfonsäure krystallisirt wie das Natronsalz mit zwei Molekülen Krystallwasser.

	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_3SO_3H + 2H_2O$.	Gefunden.
H_2O	10,94 %	10,96 %

Sie zeigt, rasch erhitzt, einen doppelten Schmelzpunkt. Einmal schmilzt sie (bei langsamem Erhitzen sintert sie nur stark zusammen) gegen 100°, wird darauf wieder fest und weiss und schmilzt dann zum zweiten Male gegen 185°.

Die Pikrylsulfonsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus den beiden letzten Lösungsmitteln scheidet sie sich nadelförmig oder in langen dünnen Prismen aus; in Chloroform ist sie schwer, in Benzol unlöslich.

Die Salze der Schwermetalle lassen sich, wie es scheint, schwierig durch doppelte Umsetzung aus dem pikrylsulfonsauren Natron erhalten. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit den Lösungen von Silbernitrat, Bleiacetat, Quecksilberchlorid, Cadmiumbromid oder auch von Kupfervitriol,

so erhält man in keinem Falle eine Ausscheidung. — Die Salze der übrigen Alkalien werden sich wie das Natronsalz erhalten lassen. Mit der Darstellung der noch fehlenden Salze und sonstiger mich interessirender Abkömmlinge dieser Säure bin ich beschäftigt. — Schliesslich sei mir noch erlaubt, zu bemerken, dass auch Hr. P. Mohr die Alkalisalze unserer m-Dinitrobenzolsulfonsäure, die er bis jetzt durch Neutralisation der Säure mit den Alkalien erzielte, mit Hülfe der sauren Alkalisalze der schwefligen Säure zu gewinnen sucht.

Freiburg i. B., 18. Juni 1885.

Ueber Erstarren;

von

E. Reyer.

Das Erstarren der Laven und Metalle weist verwickelte Erscheinungen auf, welche vielfach zu Missdeutungen Anlass gegeben haben. Ich gebe im Folgenden einen Ueberblick und kritisire einige Punkte.

Silicate (Laven und Gläser) erstarren in der (trockenen) Ofengluth in der Regel glasig; wenn die erstarrte Masse längere Zeit bei einer dem Schmelzpunkte naheliegenden Temperatur erhalten wird, so vollziehen sich krystalline Umlagerungen. Diese werden begünstigt durch Feuchtigkeit. Wird Glas in Gyps oder andere Wasser abgebende Substanzen bei hoher Temperatur eingebettet, so wird die Masse krystallin. Die ausbrechende Lava ist durchtränkt von Wasser oder richtiger von gesättigten Lösungen; diese begünstigen die krystalline Ausscheidung. Sind grosse Mengen von Wasser in der Lava enthalten, so verdampft ein Theil und bewirkt Aufblähung und Zerstäubung.

Die Bestandtheile der Eruptivmassen krystallisiren in bestimmter Folge: die basischen Theile zuerst, Quarz zuletzt.

Die Eruptivmassen kommen als Brei an die Erdoberfläche. Ein Theil der Krystalle war schon in der Tiefe gebildet, die geschmolzene Masse liefert, an der Erdoberfläche erstarrend, eine zweite Generation von Erstarrungsproducten, in welchen die älteren, bathygenen Krystalle eingebettet sind (porphyrische Textur).

Je nach der Basicität wechseln die Erstarrungsformen. Kieselsäurereiche Massen erstarren an der Luft oft glasig, basische Laven erstarren, wenn sie wenig Wasser enthielten, auch stark durchglast, schlackig (zähe Fladenlava); bei besserer Durchtränkung erstarren sie krystallin unter starker Dampfentwicklung (Blocklava).

Zerstäubung tritt bei allen Laven im Falle starker Durchtränkung ein. Ausserdem beobachtet man mitunter, dass die Lava sich gleich beim Austritt zu Krystallgrus auflöst (ebenso zerfällt erstarrende Bleiglätte, wenn die Kruste zerstört wird, auch erstarrendes chromsaures Kali zerfällt beim Erstarren zu Krystallpulver). Wenn die Krystalle einer Substanz sich nach verschiedenen Achsen verschieden contrahiren, wenn Gase absorbirt waren, welche während des Erstarrens ausgeschieden werden, kann ein derartiges Zerfallen eintreten unter der Voraussetzung, dass keine Erstarrungsrückstände die ausgeschiedenen Krystalle verkitten.

Bezüglich der volumetrischen Verhältnisse der erstarrenden Silicate gilt Folgendes: Glasschmelzen ziehen sich wenig zusammen, wenn sie glasig erstarren, sie contrahiren sich aber stark, wenn sie krystallin erstarren (oder umgekehrt: Krystalline Massen werden durch Schmelzen bedeutend aufgelockert). Die Ausdehnung, welche gewisse Substanzen beim Erstarren zeigen, ist bisher missdeutet worden, weil man das Phänomen nicht in die einzelnen Factoren aufgelöst hat. Ich unterscheide: 1. Reine, normal erstarrende Substanzen ziehen sich in der Regel zusammen. 2. Wenn man Salzlösungen oder Metalle in einem Gefässe langsam erstarren lässt, wird das Gefäss nicht selten gesprengt. Ich führe diese Erscheinung auf die eingetretene Ueberschmelzung zurück. Die Massen kühlen sich unter

den normalen Erstarrungspunkt ab, dann schiesst endlich eine Kruste an, der Kern erstarrt zuletzt, Wärme wird frei und die Masse schwillt. 3. In anderen Fällen werden während des Erstarrens Gase ausgeschieden, und es tritt in Folge dessen ein Aufdunsen ein: Lava und Gussmetalle erstarren blasig (mitunter tritt Spratzen und Zerstäubung ein). Dass eine solche blasige Erstarrungskruste (blasiges Gusseisen, Bimsstein etc.) auf dem compacten Schmelzfluss schwimmt, ist natürlich. Das besagte Aufdunsen tritt hingegen sicher nicht ein, wenn die Masse entweder keine Gase ausscheidet oder unter hohem Druck erstarrt.

Werden die Factoren gesondert, so dürfte es sich herausstellen, dass die Volumzunahme in den meisten Fällen nicht eine moleculare Eigenthümlichkeit der Substanz ist, sondern nur durch Ueberschmelzung und Aufdunsen bedingt wird. Die erstarrende Erde wird sich, wenn man von den oberflächlich erstarrenden Lavamassen absieht, im Ganzen nicht ausdehnen, nicht wenig contrahiren, wie Mallet u. A. aus falsch interpretirten Beobachtungen erschliessen, sondern sie muss sich, da das Magma unter hohem Druck und krystallinisch erstarrt, bedeutend zusammenziehen.

Zur Frage über den Zusammenhang zwischen Molecularstructur und Lichtabsorptions-erscheinungen;

von

Nicolaus von Klobukow.

Im neunten Hefte der Berl. Ber. erschien eine Fortsetzung[1]) der Arbeiten, welche G. Krüss unter dem Titel: „Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Absorptionsspectren organischer Verbindungen“[2]) ausgeführt hat.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 16, 2051.
[2]) Das. 18, 1426.

Trotzdem durch diese bahnbrechenden Untersuchungen schon positive Resultate erlangt worden waren, so unternahm ich es dennoch, die Frage nach dem inneren Zusammenhang dieser physikalischen Eigenschaften mit der Zusammensetzung der Körper einer endgültigen Entscheidung näher zu bringen, zumal ich dieses auf einem anderen Wege zu erlangen hoffte.

Während die Resultate der Arbeiten von G. Krüss durch subjective Beobachtung erlangt worden war, versuchte ich solche auf objective Weise zu bringen, indem ich die Photographie zu Hülfe nahm. Es standen mir nämlich die musterhaften Mittel der Beobachtung bei Weitem nicht zu Gebote, welche G. Krüss bei seinen Untersuchungen in Anwendung brachte, und griff ich deshalb zur objectiven Aufzeichnung auf die photographische Platte, weil ich erstens durch dieselbe mit den im physikalischen Laboratorium unserer Hochschule vorhandenen Mitteln das Möglichste an Beobachtungsresultaten zu erlangen, zweitens einen grösseren Theil des Spectrums zur Untersuchung heranziehen zu können hoffte. In den Kreis dieser Untersuchungen, welche mich im Wintersemester dieses Studienjahres beschäftigten, wurden die übermangansauren Salze gezogen, weil ich aus dem Studium der ihnen zukommenden Spectren analoge Resultate wie diejenigen von G. Krüss erhaltenen zu erlangen hoffte.

Meine Erwartungen erfüllten sich trotz der grösseren Anzahl mit Mühe angestellten Versuche nicht, weil eben die nach den Vorschriften von H. W. Vogel hergestellten isochromatischen „Azalinplatten", deren ich mich zur Aufnahme der minder brechbaren Theile des Spectrums bediente, bei Weitem nicht das an klarer Aufzeichnung leisteten, was man erwarten konnte.

Die Ursache der geringen Leistungsfähigkeit der mir zur Verfügung stehenden Vogel'schen „Azalinplatten" muss ich wohl auf die (übrigens von bewährter Hand vorgenommene) Darstellungsart derselben zurückführen.

Die Aufnahmen der blauen, violetten und ultravioletten Theile des Spectrums geschah, mit Anwendung von Bromsilber-

gelatine-Emulsionstrockenplatten [1]), welche durchweg Vorzügliches leisteten.

Immerhin ergaben diese Untersuchungen das bemerkenswerthe Resultat, dass die Spectren der Permanganate im Blauen, Violetten und Ultravioletten keine Absorptionserscheinungen besitzen. [2])

Eine weitere Verfolgung dieser Arbeiten steht nicht in meiner Absicht, einerseits weil die von G. Krüss eingeschlagenen Unsersuchungsmethoden demselben schon die besten Resultate lieferten, andererseits ich nicht im Stande bin, mich der gleichen vorzüglichen Beobachtungsmittel zu bedienen.

Ich selbst hatte, Dank der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Krüss, Gelegenheit, von den genauen Unternuchungsmethoden desselben persönliche Kenntniss zu nehmen. Für die Präcision der Beobachtungen desselben bürgen ferner seine früheren Arbeiten, zumal seine „Untersuchung über den Einfluss der Temperatur auf spectralanalytische Beobachtungen“ [3]); durch letztere wurde bekanntlich gezeigt, dass die spectralanalytischen Beobachtungen zum grössten Theil fehlerhafte waren.

Nunmehr beschäftige ich mich mit der Lösung einer analogen Frage: mit der quantitativen Untersuchung der Absorptionsfähigkeit verschiedener Medien für die chemisch wirkenden Lichtstrahlen.

Die Aufnahme dieser von Bunsen und Roscoe begründeten Untersuchung und ihre Ausdehnung mit systematischer Anordnung der Versuche auf grössere Reihen von Substanzen erscheint mir heutzutage, nachdem mehrere

---

[1]) Nach dem Verfahren von J. B. Obernetter hergestellt in der chem. Fabrik von O. Perutz in München.

[2]) Neuerdings hatte ich Gelegenheit, im Laboratorium des Hrn. Dr. E. Albert einige mit Anwendung seiner isochromatischen Platten hergestellte Spectralaufnahmen zu sehen, welche in Bezug auf Schärfe und Gleichmässigkeit der Lichteinwirkung nichts zu wünschen übrig lassen. Von dem Vorschlage dieses bewährten Photochemikers, mich bei meinen weiteren Untersuchungen der nach seiner Methode hergestellten isochromatischen Platten zu bedienen, kann ich leider, wegen Mangels an Zeit, keinen Gebrauch machen.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2732.

Körper zur Benutzung als chemische Actinometer vorgeschlagen wurden, besonders wünschenswerth und am Platze. So z. B. zeigten meine vorläufigen Versuche mit Jodstickstoff, welcher von A. Guyard[1]) als actinometrische Substanz vorgeschlagen wurde, dass sich mit Anwendung dieser Substanz ein sicher wirkendes einfaches Messinstrument construiren lässt.

Durch diese vorläufige Mittheilung möchte ich mir bis aufs Weitere das Recht der ungestörten Ausführung der beabsichtigten Untersuchungen wahren.

München, Physikalisches Laboratorium d. technischen Hochschule, 27. Juni 1885.

Ueber α-γ-Dimethylchinolin und die Synthese des Cincholepidins;

vorläufige Mittheilung

von

Carl Beyer.

Auf S. 47 des vorigen Bandes (31) dieses Journals berichtete ich kurz über die Bildung einer Chinolinbase, $C_{11}H_{11}N$, aus Anilin, Aceton, Nitrobenzol und Salzsäure. Ich war damals geneigt, diese Reaction durch folgende — in der betreffenden Mittheilung übrigens nicht angeführte — Formelgleichung zu interpretiren:

$$C_6H_5NH_2 + (CH_3COCH_3)_2 + HCl = C_{11}H_{11}N + CH_3Cl + H_2O + H_2.$$

Ich sah mich dabei zu der etwas gezwungenen Annahme genöthigt, dass aus dem nach Pinner[2]) bei der Condensation von Aceton mit Salzsäure auftretenden Zwischenprodukt:

$$2\,CH_3COCH_3 + HCl = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\} C(Cl)CH_2.CO.CH_3 + H_2O$$

[1]) Compt. read. 97, 527. — Monit. scient. 13, 1009.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 15.

Chlormethyl unter Bildung eines Crotonsäureketons abgespalten werde:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\} C(Cl)CH_2.CO.CH_3 = CH_3CH.CH.CO.CH_3 + CH_3Cl$$

Dieses Crotonsäureketon dachte ich mir als die eigentliche Ursache der Bildung obiger Base. Durch das nähere Studium der Reaction hat sich dieser letzte Schluss als durchaus richtig, der erste aber als irrig erwiesen. Nach Analogie der Beobachtungen von Claisen und Schmidt[1]) über die Condensation von Aldehyden mit Ketonen der Formel: CH_3COR, wobei ungesättigte condensirte Ketone entstehen, musste auch aus Acetaldehyd und Aceton durch den Einfluss condensirender Mittel das Keton der Crotonsäure entstehen.[2])

Als ich das Produkt der Einwirkung von Paraldehyd, reinem Aceton und Salzsäure mit einer Lösung von Anilin in concentrirter Salzsäure erhitzte, erhielt ich reichliche Ausbeuten jener Base $C_{11}H_{11}N$ vom Siedepunkte 264° uncorr., während sich eine niedriger siedende Chinolinbase, etwa Chinaldin, auch nicht in Spuren gebildet hatte. Ganz reines Aceton für sich mit Anilin erhitzt, lieferte keine Spur einer Chinolinbase, während bekanntlich Paraldehyd allein mit Anilin das um ein Kohlenstoffatom ärmere und um 24° niedriger siedende Döbner und von Miller'sche Chinaldin liefert. Damit war der Nachweis erbracht, dass ein Condensationsprodukt des Aldehyds mit dem Aceton: wahrscheinlich das Crotonsäureketon die Ursache der Basenbildung ist. Die Reaction verläuft dann nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + CH_3CH.CH.CO.CH_3 = C_{11}H_{11}N + H_2O + H_2.$$

Das von mir zuerst zur Reaction verwandte Aceton, von Kahlbaum (zweite Qualität) bezogen, siedete auch im besten Colonnenapparat constant bei 56°—58° und gab nicht die Aldehydreaction. Trotzdem erhält es einen Aldehyd bildenden Gemengtheil, nämlich Methylacetal, $CH_3CH\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}\right.$.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 14, 575, 1459, 2460, 2468.

[2]) Claisen hat dieses Keton aus dem Produkt der angedeuteten Reaction nicht isoliren können.

Die Bildung meiner Base aus diesem Aceton ist nun ohne Weiteres verständlich, ebenso die starke Chlormethylentwickelung beim Erhitzen des Reactionsgemisches. Reines Aceton liefert, mit Salzsäuregas erhitzt, kein Chlormethyl.

Ueber die Constitution der Base $C_{11}H_{11}N$ theile ich hier nur kurz mit, dass sie ein im Pyridinkern dimethylirtes Chinolin ist, und dass die Methyle zum Stickstoff in der α-γ-Stellung sich befinden. Die ausführliche Mittheilung über meine Untersuchung werde ich in Bälde an dieser Stelle bringen.

Die Annahme, dass das Keton der Crotonsäure die Ursache der Basenbildung ist, legt den Gedanken nahe, zu prüfen, ob nicht alle Ketone der Acrylsäurereihe ebenso wie die Aldehyde derselben Chinolinbasen liefern. In der That scheint dies der Fall zu sein.

Im Nachfolgenden beschreibe ich nur noch kurz die Synthese des γ-Methylchinolins, d. i. des bisher nur aus den China-Alkaloïden dargestellten Cincholepidins.

Wird Formaldehyd resp. Methylal mit Aceton gemischt und mit Salzsäure gesättigt, das Gemisch alsdann mit einer Lösung von Anilin in concentrirter Salzsäure erhitzt, so lässt sich aus dem nach dem Alkalisiren ausfallenden Basengemisch eine bei 255° siedende Chinolinbase der Formel $C_{10}H_9N$ isoliren. Nach der Analyse ihres Platindoppelsalzes und nach Krystallform und Schmelzpunkt ihres Golddoppelsalzes, pikrinsauren und chromsauren Salzes ist diese Base als identisch mit dem von Weidel, sowie von Hoogewerff und von Dorp untersuchten Cincholepidin befunden worden.

Nimmt man an, dass aus dem Formaldehyd, welchen das Methylal liefert, und aus Aceton das Methylvinylketon entsteht, so ist die Reaction folgende:

$$CH_2.CH.COCH_3 + C_6H_5NH_2 = C_{10}H_9N + H_2O + H_2.$$

Dieser Mittheilung füge ich die Bemerkung bei, dass ich zahlreiche Versuche in Angriff genommen habe, um die Condensationsprodukte der Aldehyde mit Ketonen[1]) auf ihre

[1]) d. i. Ketone der Acrylsäurereihe.

Fähigkeit zu untersuchen, mit aromatischen Amidokörpern Chinolinbasen zu liefern. Ich bitte mir dieses Gebiet zur ungestörten Bearbeitung überlassen zu wollen.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, Juli 1885.

Ueber Melanurensäure;

vorläufige Mittheilung

von

M. Striegler.

Die Melanurensäure, welche zuerst von Liebig und Wöhler aus Harnstoff dargestellt wurde, später von Gabriel, Jäger, Volhard unter dem Namen Ammelid, resp. Gerhardt'sches Ammelid, beschrieben worden ist, habe ich einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Schon Jäger stellte das salzsaure und salpetersaure Salz dar, ferner Volhard Salze, in denen die Melanurensäure als Säure fungirt; freilich hat er nur die Existenz, nicht aber die Zusammensetzung solcher Salze festgestellt.

Die Melanurensäure bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, und zwar von der Zusammensetzung: $C_6N_8H_7M^IO_4$ und $C_6N_8H_6M_2{}^IO_4$. — Ob dieser Befund zu einer Verdoppelung der bisher für die Melanurensäure angenommenen Formel führt, soll zunächst unerörtert bleiben.

Genauer untersucht habe ich die entsprechenden Natrium- und Ammonsalze. Das neutrale melanurensaure Ammon ist sehr unbeständig, es bildet feine Nadeln, die schon an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers in Ammoniak und das saure Salz zerfallen. Bei 100° entweicht alles Ammoniak, und es bleibt reine Melanurensäure zurück.

Gegen sonstige Reagentien verhält sich die Melanurensäure ziemlich indifferent. Mit Fünffach-Chlorphosphor giebt sie Phosphoroxychlorid und Cyanurchlorid.

Ich werde in kürzester Zeit dieser Mittheilung einen ausführlichen Bericht folgen lassen.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, Juli 1885.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Mekonsäure;

von

Emil Hilsebein.

Die Mekonsäure, $C_7H_4O_7$, welche in neuerer Zeit Gegenstand zahlreicher, eingehender Untersuchungen geworden ist, steht ihrer chemischen Constitution nach in naher Beziehung zu der Chelidonsäure, $C_7H_4O_6$. Sie unterscheidet sich von der Chelidonsäure nur durch den Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff, ist also vermuthlich Oxy-Chelidonsäure. Bis vor kurzer Zeit war es der chemischen Forschung nicht gelungen, experimentelle Beweise für die nahen genetischen Beziehungen zwischen der Mekonsäure und der Chelidonsäure zu erbringen. Es ist das Verdienst Lieben's und Haitinger's einerseits und Ost's andererseits, diese Beziehungen festgestellt und Verbindungen aufgefunden zu haben, welche sich gleicherweise aus beiden Säuren darstellen lassen.

Ost zeigte[1], dass das von Lieben und Haitinger[2] aus der Ammonchelidonsäure, $C_5H_2N\begin{cases}OH\\COOH\\COOH\end{cases}$, durch Erhitzen gewonnene Oxypyridin, $C_5H_4N.OH$, vollkommen identisch ist mit dem Oxypyridin, welches Ost aus der β-Oxypicolinsäure, $C_5H_3N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$, durch Erhitzen derselben über ihren Schmelzpunkt dargestellt und welches er früher als hypothetisches Pyridon, C_5H_5NO, der Betrachtung der stickstoffhaltigen Derivate der Mekonsäure zu Grunde gelegt hatte.

Die Komansäure, $C_5H_3O_2.COOH$, zerfällt, wie Ost[3] dargelegt hat, für sich erhitzt, in Kohlensäure und Pyro-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 67.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1259.

[3]) Dies. Journ. [2] 29, 63.

koman, $C_6H_4O_2$, einen neutralen, in Wasser leicht löslichen Körper. Dieselbe Verbindung entsteht nach Lieben und Haitinger[1]) aus der Chelidonsäure durch Erhitzen derselben auf 240°.

Wird die Chelidonsäure mit Basen erhitzt, so spaltet sie sich, wie zuerst Lerch[2]) und nachher Lieben und Haitinger beobachteten, in Aceton und Oxalsäure. Nach den ausführlichen Untersuchungen Ost's[3]) stimmt die Komansäure in ihrem Verhalten mit der Chelidonsäure vollkommen überein. Wird die wässrige Lösung des neutralen komansauren Baryts mit Barytwasser versetzt, so fällt nach kurzer Zeit ein Niederschlag aus, welcher beim Erwärmen mit überschüssigem Aetzbaryt unter Entweichen von Aceton rasch in oxalsauren Baryt übergeht.

Es ist somit mehrfach bewiesen, dass die Chelidonsäure carboxylirte Komansäure, $C_6H_2O_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, ist.

Seitdem über die nahen Beziehungen der Mekonsäure zu der Chelidonsäure kein Zweifel mehr herrschen kann, liegt die Frage nahe, ob es nicht möglich sei, die eine Säure in die andere direct überzuführen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass eine directe Reduction der Mekonsäure zu Chelidonsäure nicht möglich ist. Wird Mekonsäure mit wässeriger, bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler erhitzt, so geht sie, unter Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure, in Komensäure, $C_6H_4O_5$ über, welche dann ihrerseits bei weiterem Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure, wie Reibstein gezeigt hat[4]), einen schwarzen, schmierigen, zur Untersuchung wenig einladenden, oxalsäurehaltigen Rückstand liefert.

Der chemischen Forschung erwächst somit die Aufgabe, einen möglichst kurzen, indirecten Weg ausfindig zu machen, auf welchem von der Mekonsäure zu der Chelidonsäure zu gelangen ist. Auf einen solchen scheint die Betrachtung der

[1]) Wiener Monatshefte f. Chemie 5, 339—366.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 57, 293. Vergl. namentl. Wien. Mon.
[3]) Dies. Journ. [2] 29, 63.
[4]) Das. [2] 24, 292.

Constitution genannter Säuren zu leiten. Wenn in der Mekonsäure, $C_6HO_2\left\{\begin{array}{l}OH\\COOH\\COOH\end{array}\right.$, das Hydroxyl durch ein Atom Chlor ersetzt, und dieses Chloratom dann durch ein Atom Wasserstoff substituirt wird, so wäre es möglich, dass Chelidonsäure resultirte.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Ost unterzog ich mich der Aufgabe, mit Zugrundelegung dieser Betrachtungsweise, aus der Mekonsäure durch Behandeln mit Fünffach-Chlorphosphor ein Chlorderivat darzustellen und dieses dann auf geeignete Weise der Reduction zu unterwerfen.[1])

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Mekonsäure.

Fünffach-Chlorphosphor mit feingepulverter und bei 120° entwässerter Mekonsäure in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte zusammengebracht, wirkt in der Kälte und für sich nur langsam ein. Die Einwirkung erfolgt aber sofort auf Zusatz von Phosphoroxychlorid, der Retorteninhalt verflüssigt sich, und es entweichen Ströme von Salzsäuregas. Das Phosphoroxychlorid dient bei diesem Vorgange nur als Verflüssigungsmittel, auf die Mekonsäure ist es ohne Einwirkung.

Zunächst musste nun durch Versuche das Mengenverhältniss zwischen Fünffach-Chlorphosphor und Mekonsäure bestimmt werden, nach welchem die Reaction in der gewünschten Weise verläuft. Bei Anwendung von je 1, 2, 3 oder 4 Mol. Chlorphosphor auf 1 Mol. Säure wurde der Retorteninhalt in eine schwarze, zähflüssige Masse verwandelt, welche sich entweder von vornherein einer weiteren Untersuchung unzugänglich zeigte, oder bei der nachherigen Behandlung mit Wasser und Aether einen schwarzen, nicht krystallisirbaren Syrup lieferte. Die mit 5 Mol. Chlorphosphor angestellten Versuche führten zu einer krystallisirenden Verbindung. Wendet man mehr als 5 Moleküle an, so bleibt diejenige Menge Chlorphosphor, welche mehr beträgt als die den 5 Molekülen entsprechende, unverändert, und ist für den

[1]) Dazwischen ist es Lieben und Haitinger gelungen, Chelidonsäure durch vorsichtiges Erhitzen direct in Komansäure überzuführen.

Verlauf der Reaction ohne Einfluss. Die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf die Mekonsäure erfolgt vermuthlich nach der Gleichung:

$$C_5HO_3\begin{cases}OH\\COOH\\COOH\end{cases} + 5\,PCl_5 = C_5HCl_4\begin{cases}Cl\\COCl\\COCl\end{cases} + 5\,POCl_3 + 3\,HCl.$$

Demnach würden nicht nur die drei Hydroxyle, davon zwei im Carboxyl, sondern auch die beiden Sauerstoffatome im Radical der Mekonsäure durch Chlor ersetzt.

---

80 Grm. feingepulverte, vollkommen entwässerte Mekonsäure werden mit 417 Grm. (5 Mol.) Fünffach-Chlorphosphor in einer geräumigen, mit Rückflusskühler verbundenen Retorte zusammengebracht. Auf Zusatz von etwa 250 Grm. Phosphoroxychlorid erfolgt eine stürmische Reaction unter Wärmeentwickelung; es entweichen Ströme von Salzsäuregas, und der Retorteninhalt verflüssigt sich bis auf einen kleinen Theil, der später durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht wird. Bei fortgesetztem Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit nach und nach weinroth und zeigt im auffallenden Lichte eine schwache, grüne Fluorescenz. Die Salzsäureentwickelung wird allmählich schwächer, und schliesslich tritt ein Punkt ein, wo die durchsichtige, dunkelrothe Lösung missfarbig braun wird.

In der Regel geschieht dies nach ein- bis anderthalbstündigem Erhitzen. Durch verschiedene Versuche liess sich feststellen, dass durch zu langes Erhitzen die Ausbeute an chlorirter Säure beträchtlich verringert wird; in einigen Fällen sogar gelang es nicht, den (schliesslich) resultirenden Syrup zum Krystallisiren zu bringen. Sobald also der Umschlag in der Färbung des Retorteninhalts erfolgt, hört man mit dem Erhitzen auf.

Das entstandene Phosphoroxychlorid wird abdestillirt, wobei man die Temperatur zweckmässig bis 140° steigen lässt. In der Retorte bleiben schliesslich etwa 100 Ccm. eines dunkelrothbraunen, zähflüssigen Liquidums zurück,

welches an feuchter Luft Salzsäuredämpfe ausgiebt. Nach längerem Stehen, namentlich in der Winterkälte, setzt sich an den Wandungen der Retorte eine dünne Kruste gelber Chlorphosphorkrystalle ab, Beweis dafür, dass ein geringer Bruchtheil der angewendeten Menge Fünffach-Chlorphosphor nicht in Reaction tritt. Der zähflüssige Destillationsrückstand besteht, abgesehen von etwas beigemengtem Phosphoroxychlorid, vermuthlich aus der Verbindung $C_5HCl_5\begin{cases}CO\,Cl\\CO\,Cl\end{cases}$. Dieselbe muss, wie alle Säurechloride, von Wasser zersetzt werden.

Ausführliche Versuche, welche den Zweck hatten, die Wirkungsweise von Wasser von verschiedenen Temperaturen auf das flüssige Chlorid $C_5HCl_5\begin{cases}CO\,Cl\\CO\,Cl\end{cases}$ zu studiren, ergaben die Nothwendigkeit der Anwendung von Eiswasser, falls eine Verbindung $C_5HClO_2\begin{cases}CO\,OH\\CO\,OH\end{cases}$, eine gechlorte Chelidonsäure, resultiren sollte. Die Zersetzung mittelst warmen Wassers verlief, wie unten dargelegt ist, in ganz anderer Weise.

Das flüssige Chlorid, in kleinen Antheilen in Eiswasser eingetragen, sammelt sich als rothgelbes Oel auf dem Boden des Gefässes an. Nach einiger Zeit tritt unter lebhafter Salzsäureentwickelung Zersetzung ein, und das Oel löst sich in dem Wasser mit rothbrauner Farbe, unter Abscheidung schwarzer, harziger Flocken. Die undurchsichtige wässrige Lösung wird nach eintägigem Stehen filtrirt und zwei- bis dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Die ersten ätherischen Auszüge sind dunkelroth gefärbt und zeigen im auffallenden Licht eine prachtvolle, moosgrüne Fluorescenz; die letzten Extractionen sind hellgelb und fluoresciren nur schwach. Die abgezogene, wässrige Flüssigkeit erscheint hellroth. Sämmtliche ätherischen Auszüge werden vereinigt, und der Aether wird bis auf einen kleinen Theil abdestillirt. Der dunkle, undurchsichtige Destillationsrückstand, in flache Porzellanschalen vertheilt, nimmt nach dem Verdunsten des Aethers Syrupconsistenz an, und nach längerem Stehen, am besten über Schwefelsäure, scheiden sich aus demselben schiefwinke-

lige, prismatische Krystalle ab mit, dem Gyps analoger, ausgezeichneter Zwillingsbildung. Wenn die Krystallausscheidung nicht mehr zunimmt, wird der überstehende Syrup abgegossen. Die Krystalle werden durch Abpressen zwischen Fliesspapier möglichst von dem adhärirenden Syrup befreit und wiederholt aus absolutem Alkohol unter Zusatz eisenfreier Thierkohle umkrystallisirt. Das so erhaltene weisse Produkt, eine starke, chlorhaltige Säure, ist vollkommen rein und einheitlich.

Die Säure ist in Alkohol und Aether leicht löslich. in Wasser schwerer und krystallisirt hieraus in durchsichtigen. sternförmig gruppirten, schiefwinkeligen Prismen mit 1 Mol. Wasser. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid eine intensive, dunkelgrüne Färbung. Die Farbe verschwindet beim längeren Stehen, beim Kochen der Flüssigkeit geht sie in gelb über unter gleichzeitiger Abscheidung zarter, brauner Flocken. Die Säure ist nicht flüchtig, sie schmilzt bei 165° unter Schwärzung und stürmischer Gasentwickelung. Ich schlage für sie den Namen

$$\text{Chlormekensäure} = C_5ClO\begin{cases}OH\\COOH\\COOH\end{cases} + H_2O$$

vor, um ihren genetischen Zusammenhang mit der Mekonsäure anzudeuten, und betrachte sie als Chlorsubstitutionsprodukt der vorläufig noch hypothetischen „Mekensäure“ von der Zusammensetzung $C_5HO\begin{cases}OH\\COOH.\\COOH\end{cases}$

Was die Ausbeute anbetrifft, so ist sie eine wenig befriedigende; ich erhielt aus 100 Grm. Mekonsäure nur 13 Grm. reine Chlormekensäure. Die Hauptmenge der angewendeten Mekonsäure wird in den oben erwähnten schwarzen Syrup verwandelt, welcher auch nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure keine Spur von Krystallisation zeigt. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; die dunkelrothe, ätherische Lösung fluorescirt grün im auffallenden Licht. Die Bildung dieses Syrups ist nicht zu vermeiden,

kann aber beschränkt werden, wenn man Sorge trägt, dass das Gemisch von Mekonsäure, Fünffach-Chlorphosphor und Phosphoroxychlorid nur kurze Zeit erhitzt wird. Von einer eingehenden Untersuchung des Syrups musste vorläufig abgesehen werden.

Analyse:

I. 0,2413 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure Nichts an Gewicht.

II. 0,2222 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,2887 Grm. CO_2 und 0,0499 Grm. H_2O.

III. 0,2825 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,3672 Grm. CO_2 und 0,0622 Grm. H_2O.

IV. 0,1838 Grm. gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,1105 Grm. AgCl.

V. 0,2301 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz verloren bei 110° 0,0171 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_7H_5ClO_6 + H_2O$.			Gefunden.			
			II.	III.	IV.	V.
C_7 =	84 =	35,52 %	35,43	35,45	—	—
H_5 =	5 =	2,11 „	2,47	2,44	—	—
Cl =	35,5 =	15,01 „	—	—	14,85	—
O_7 =	112 =	—	—	—	—	—
	236,5					
H_2O =	18 =	7,61 %	—	—	—	7,43

Durch die Analyse ist zunächst bewiesen, dass die als Chlormekensäure bezeichnete Verbindung thatsächlich die empirische Zusammensetzung einer einfach gechlorten Chelidonsäure besitzt. Ihre Entstehung aus dem flüssigen, hypothetischen Chlorid $C_5HCl_5\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases}$ denke ich mir in der Weise erfolgt, dass beim Zerlegen desselben mit Wasser die beiden Chloratome ausserhalb des Radicals wieder durch Hydroxyl ersetzt werden; von den fünf im Radical befindlichen Atomen Chlor werden zwei durch Sauerstoff und ein drittes durch Hydroxyl substituirt, so dass zunächst die Verbindung $C_5HOCl_2OH\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ resultirt. Dieselbe setzt sich im Entstehungszustande unter Abspaltung von einem Molekül

Salzsäure weiter in die Chlormekensäure $C_5ClO\begin{cases}OH\\COOH\\COOH\end{cases}$ um.

Dieser Zersetzungsvorgang lässt sich durch die Gleichung:

$$C_5HCl_5\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases} + 4H_2O = C_5ClO\begin{cases}OH\\COOH\\COOH\end{cases} + 6HCl$$

veranschaulichen.

In ganz anderer Weise erfolgt die Zersetzung des flüssigen Chlorids bei Anwendung warmen Wassers. Wird nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids der zähflüssige Retorteninhalt in kleinen Antheilen in Wasser von 70° eingetragen, so tritt fast augenblicklich Zersetzung desselben ein unter starker Salzsäureentwickelung und Abscheidung schwarzer, harziger Flocken. Nach dem Erkalten wird die filtrirte, undurchsichtige, braune, wässrige Lösung wiederholt (drei- bis viermal) mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge sind dunkelroth gefärbt und zeigen im auffallenden Lichte grüne Fluorescenz. Durch Abdestilliren des Aethers auf ein kleines Volumen gebracht, nehmen sie nach längerem Stehen Syrupconsistenz an. Aus dem Syrup scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, welche, zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, farblose, durchsichtige, zu Drusen vereinigte Prismen darstellen. In heissem Wasser sind sie leicht löslich und krystallisiren daraus mit 2 Mol. Wasser. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, mit Chlorcalcium einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

Meine Vermuthung, in diesen Krystallen Oxalsäure vor mir zu haben, fand ich durch die Analyse bestätigt.

Analyse:

I. 0,2531 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0,0718 Grm. H_2O.

II. 0,2103 Grm. der bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,2031 Grm. CO_2 und 0,0515 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_2H_2O_4$.			Gefunden.
C_2	= 24 =	26,67 %	26,34 %
H_2	= 2 =	2,22 „	2,71 „
O_4	= 64 =	—	—
	90		
H_2O	= 18 =	28,56 %	28,37 %

Angesichts dieses überraschenden Resultates wird die Annahme an Wahrscheinlichkeit gewinnen, dass das Chlorid $C_5HCl_5\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases}$ durch das heisse Wasser eine totale Zersetzung erfährt, wobei Oxalsäure entsteht.

In der Voraussetzung, dass Wasser von niedrigerer Temperatur die Bildung von Oxalsäure verhindern und das Chlorid in ein einheitliches Produkt von der Zusammensetzung einer gechlorten Chelidonsäure überführen werde, wurden mehrere Versuche mit Wasser von 30° und 20° angestellt. Das Resultat derselben war ein negatives. Die erhaltenen Verbindungen gaben zwar mit Eisenchlorid intensive, grüne Färbungen, erwiesen sich aber sämmtlich als stark oxalsäurehaltig.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich die Nothwendigkeit, die Zerlegung des flüssigen Chlorids mit Eiswasser vorzunehmen. Das dadurch erhaltene einheitliche, als Chlormekensäure bezeichnete Produkt besitzt zwar die empirische Zusammensetzung einer Chlorchelidonsäure, kann aber, wie im Folgenden dargelegt ist, durchaus nicht als solche angesprochen werden.

Die intensive, dunkelgrüne Färbung, welche Eisenchlorid in der wässrigen Lösung der Chlormekensäure erzeugt, lässt darauf schliessen, dass letztere Hydroxyl enthält. Diese Vermuthung wird durch das Verhalten der Chlormekensäure gegen Essigsäureanhydrid bestätigt. Die Chlormekensäure ist eine zweibasische Oxysäure von der Constitution

$$C_5ClO\begin{cases}OH\\COOH + aq.\\COOH.\end{cases}$$

Wenn es bis jetzt auch nur gelungen ist, den Monoäther derselben darzustellen, so beweist doch die Existenz eines

basischen Barytsalzes, mehr aber noch das Verhalten der Säure bei der trockenen Destillation die Richtigkeit dieser Auffassung.

Chlormekensäuremonoäthyläther $C_6ClO\begin{cases}OH\\COOH\\COOC_2H_5\end{cases}$.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure gelingt es nur, den Monoäther der Chlormekensäure darzustellen. Er krystallisirt aus Alkohol in wolligen, seideglänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Beim längeren Erhitzen mit Wasser wird der Aether zersetzt in die freie Säure und Alkohol. Eisenchlorid erzeugt in der sauer reagirenden wässrigen Lösung eine schmutzig grüne Färbung, welche beim Erhitzen in eine rothe übergeht. Der Aether ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Er schmilzt unzersetzt bei 148° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer weissen, strahlig krystallinischen Masse. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt er unter partieller Zersetzung in kleinen, durchsichtigen, glänzenden, monoklinen Prismen. Alle Versuche, in den Chlormekensäuremonoäthyläther ein zweites Aethyl einzuführen, waren erfolglos.

Analyse:

I. 0,3052 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,4852 Grm. CO_2 und 0,0912 Grm. H_2O.

II. 0,3067 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,4891 Grm. CO_2 und 0,0908 Grm. H_2O.

III. 0,2432 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben, mit Aetzkali geglüht, 0,1403 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_9H_7ClO_6$.			Gefunden. I.	II.	III.
C_9 =	108 =	43,81 %	43,35	43,49	—
H_7 =	7 =	2,84 „	3,31	3,29	—
Cl =	35,5 =	14,40 „	—	—	14,27
O_6 =	96 =	—	—	—	—
	246,5				

Acetyl-Chlormekensäureäthyläther:

$$C_5ClO\begin{cases}OC_2H_3O\\COOH\\COOC_2H_5\end{cases}$$

wird erhalten durch Erhitzen der vorigen Verbindung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100°. Nach dem Abdampfen und längerem Stehen über Schwefelsäure krystallisirt er in feinen, seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 70° unzersetzt schmelzen und nach dem Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarren. Die Acetylverbindung ist in Wasser schwer löslich, mit Wasser erhitzt, spaltet sie Essigsäure ab, was an der alsbald auftretenden intensiven, dunkelgrünen Eisenreaction zu erkennen ist. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Analyse:

0,3345 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,5554 Grm. CO_2 und 0,1101 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_9ClO_7$.		Gefunden.
C_{11} = 132	= 45,72 %	45,43
H_9 = 9	= 3,12 „	3,65
Cl = 35,5	= —	—
O_7 = 112	= —	—
288,5		

Saurer chlormekensaurer Baryt, $C_5ClO\begin{cases}OH\\COOBa^1/_2,\\COOH\end{cases}$

fällt beim Versetzen der concentrirten wässrigen Lösung der Chlormekensäure mit Barytwasser in der Kälte in zu Warzen vereinigten, glänzenden Prismen aus. Er ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem und krystallisirt daraus in zolllangen, feinen Prismen ohne Wasser.

Analyse:

0,4584 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,1850 Grm. $BaSO_4$. Ba = 23,73 %.

Berechnet für $C_{14}H_4BaCl_2O_{12}$: Ba = 23,95 %.

Basisch chlormekensaurer Baryt,

$$\begin{array}{l} C_5ClO\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}COO\\COO\end{array}\right\}Ba\\ O\end{array}\right.\\ \qquad\qquad\quad\left.\begin{array}{l}\\\end{array}\right\}Ba\\ C_5ClO\left\{\begin{array}{l}O\\ \left.\begin{array}{l}COO\\COO\end{array}\right\}Ba\end{array}\right.\end{array}$$

Wird die zum Sieden erhitzte wässige Lösung des sauren Barytsalzes mit überschüssigem Barytwasser versetzt, so scheidet sich ein gelblich weisses, in Wasser vollkommen unlösliches, krystallinisches Pulver aus, das basische Barytsalz der Chlormekensäure.

Analyse:

0,2982 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,2477 Grm. $BaSO_4$. Ba = 48,83 %.

Berechnet für $C_{14}Cl_2Ba_3O_{12}$: Ba = 48,69 %.

Pyrochlormekensäure,

$$C_5H_3ClO_2 + aq = C_5H_2ClO.OH + H_2O.$$

Zwei Gramm reine, bei 110° entwässerte Chlormekensäure werden in einer kleinen Retorte im Oelbade der trockenen Destillation unterworfen. Die Säure schmilzt bei 165° unter starker Bräunung und Abspaltung von Kohlensäure. Von 180° an beginnen sich in dem Retortenhalse lange, zum Theil schwach roth gefärbte Nadeln abzusetzen, welche unter dem Mikroskop federfahnenartig gestreift erscheinen. Sobald die Temperatur 240° erreicht hat, hört man mit dem Erhitzen auf. In der Retorte bleibt nur wenig Kohle zurück; ein flüssiges Destillat wird nicht erhalten. Das Destillationsprodukt, welches vollkommen frei von Oxalsäure ist, löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt, nach Zusatz von eisenfreier Thierkohle, aus der alkoholischen Lösung in zolllangen, schwach gelb gefärbten, schief winkeligen Prismen von eigenthümlichem Geruch. In Wasser ist es schwer löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Prismen mit 1 Mol. Wasser. Seine wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt, wie die Chlormekensäure, mit Eisen-

chlorid eine dunkelgrüne Färbung, welche beim Stehen an der Luft verschwindet.

Die so erhaltene Säure, welche ich mit dem Namen „Pyrochlormekensäure“ belege, ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; sie schmilzt bei 174°, merkwürdigerweise also bei einer höheren Temperatur, als die Verbindung, aus welcher sie entstanden ist. Lässt man einen Tropfen der alkoholischen Lösung auf der Haut verdunsten, so färbt sie diese schwach roth. Aus 100 Grm. Chlormekensäure erhält man etwa 35 Grm. reine Pyrosäure (berechnet 60 Proc.). Die Ausbeute an letzterer wird beträchtlich grösser (45—50 Proc.), wenn man die Destillation im Kohlensäurestrom vornimmt.

Analyse:

I. 0,2295 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,3372 Grm. CO_2 und 0,0756 Grm. H_2O.

II. 0,4358 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,4165 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_5H_3ClO_2 + H_2O$.			Gefunden. I.	II.
C_5	= 60	= 40,40 %	40,07	—
H_5	= 5	= 3,36 „	3,66	—
Cl	= 35,5	= 23,91 „	—	23,86
O_3	= 48			
	148,5			
H_2O	= 18	= 12,12 „		

Eine Krystallwasserbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, da die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist.

Die Entstehung der Pyrochlormekensäure aus der Chlormekensäure bei der trockenen Destillation erklärt sich einfach durch Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure:

$$C_5ClO\begin{cases}OH\\COOH\\COOH\end{cases} = C_5H_3ClO_2 + 2CO_2.$$

Bemerkenswerth ist, dass, wenn in der Pyrochlormekensäure das Chloratom durch ein Atom Wasserstoff substituirt

wird, eine mit dem Pyrokoman[1]), $C_5H_4O_2$, isomere Verbindung hervorgeht, welche jedoch vermuthlich zum Unterschied von diesem eine Säure ist; das Pyrokoman ist ein vollkommen neutraler Körper.

Pyrochlormekensaurer Kalk, $(C_5H_2ClO)_2O_2Ca$, fällt beim Neutralisiren der wässrigen Lösung der Pyrochlormekensäure mit kohlensaurem Kalk in warzenförmig gruppirten Nadeln nieder. Er ist in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen, durchsichtigen Nadeln ohne Wasser. Ueber 110° erhitzt, zersetzt er sich unter Abspaltung von Kohlensäure.

Analyse:

0,3528 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,1604 Grm. $CaSO_4$; Ca = 13,12 %.

Berechnet für $(C_5H_2Cl_2O_3)_2Ca$: Ca = 13,37 %.

Einwirkung von Ammoniak auf Chlormekensäure.

Wird die wässrige Lösung der Chlormekensäure mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt und an der Luft stehen gelassen, so färbt sie sich nach einiger Zeit prachtvoll rosa. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von Essigsäure, erscheint aber wieder nach dem Neutralisiren mit Ammoniak. Diese schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Einwirkung des Ammoniaks giebt zu der Vermuthung Anlass, dass die Chlormekensäure durch Ammoniak mit ebenso grosser Leichtigkeit wie die Komensäure, Komansäure, Chelidonsäure und Cumalinsäure in eine stickstoffhaltige Säure, in ein Pyridinderivat, übergeführt werde.

Die Komensäure, $C_6H_4O_5$, welche aus der Mekonsäure durch Kochen mit Salzsäure, unter Abgabe von 1 Mol. Kohlensäure entsteht, geht, wie schon How[2]) im Jahre 1851 beobachtet hatte, durch Kochen mit Ammoniak in Komenaminsäure über:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 63.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 80, 65.

$$C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + NH_3 = C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + H_2O$$

eine einbasische Oxysäure, welche nach den Untersuchungen Ost's[1]) eine Dioxypyridincarbonsäure und zwar Dioxypicolinsäure, $C_5H_2N\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}$, ist.

Analog der Komensäure wird die Komansäure,

$$C_5H_3O_2 . COOH,$$

durch Ammoniak mit der grössten Leichtigkeit in eine stickstoffhaltige Säure von der Zusammensetzung $C_6H_5NO_3$, in die β-Oxypicolinsäure, umgewandelt.

$$C_5H_3O_2 . COOH + NH_3 = C_5H_3N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + H_2O.$$

Die Umwandlung erfolgt schon durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade.[2])

Aus der carboxylirten Komansäure, der Chelidonsäure, $C_5H_2O_2 . (COOH)_2$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak die von Lerch als Chelidammsäure bezeichnete, von Lieben und Haitinger als Oxypyridindicarbonsäure erkannte stickstoffhaltige Verbindung[3]) $C_7H_5NO_5$:

$$C_5H_2O_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + NH_3 = C_5H_2N\begin{cases}OH\\(COOH)_2\end{cases} + H_2O.$$

Es muss noch eine Säure erwähnt werden, welche, in neuerer Zeit aufgefunden, mit der Mekonsäure und der Chelidonsäure sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als auch ihrer Eigenschaften, besonders ihres Verhaltens gegen Ammoniak, grosse Aehnlichkeit besitzt. Es ist dies die von Pechmann[4]) entdeckte und näher untersuchte, mit der Komansäure isomere, Cumalinsäure, $C_5H_3O_2 . COOH$, welche aus der Aepfelsäure durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure entsteht. Die Aepfelsäure wird, wie Pechmann annimmt, dabei in Ameisensäure und den Halbaldehyd der Malonsäure gespalten, der im statu nasc. sich weiter zu Cumalinsäure condensirt:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **29**, 58.

[2]) Ost, das. S. 64.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 1259.

[4]) Das. **15**, 2384.

$$\begin{matrix} CH(OH)COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} = CH_2O_2 + \begin{matrix} CHO \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}$$

$$2\begin{matrix} CHO \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} = 2H_2O + C_5H_3O_2-COOH.$$

Wie die Chelidonsäure und die Säuren der Mekonsäuregruppe lässt sich auch die Cumalinsäure als Derivat eines Atomkomplexes $C_5H_4O_2$ betrachten. Die Cumalinsäure nimmt unter der Einwirkung von wässerigem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur fast augenblicklich die Elemente des Ammoniaks auf und geht, unter Austritt von Wasser, in eine Oxynicotinsäure über:

$$C_5H_3O_2.COOH + NH_3 = C_5H_3N\begin{cases} OH \\ COOH \end{cases} + H_2O.$$

Die Untersuchungen über das Verhalten der Chlormekensäure gegen Ammoniak lieferten, je nach der Menge und Concentration der angewendeten Ammoniakflüssigkeit und der Temperatur, bei welcher die Reactionen erfolgten, verschiedene Resultate. Hervorzuheben sind zunächst die Versuche mit überschüsssiger concentrirtester Ammoniakflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Chlormekensäure löst sich leicht in conc. wässerigem Ammoniak auf. Die Lösung färbt sich nach kurzer Zeit hellroth, dunkelroth, violett, schliesslich intensiv dunkelblau und zeigt im auffallenden Licht eine schwache, rothe Fluorescenz. Nach 24stündigem Stehen wird sie mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, wobei die blaue Farbe in eine dunkelrothe übergeht. Gleichzeitig scheidet sich ein feiner Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen ein blauschwarzes Pulver darstellt und beim Drücken mit einem Glasstab grünen Metallglanz annimmt.

Dieses Pulver löst sich schwer in Wasser, dagegen ausserordentlich leicht in verdünnten, wässerigen Alkalien und in Ammoniak mit intensiver, prachtvoll blauer Farbe. Die geringste Menge, ein Körnchen, dieses Farbstoffes reicht hin, um ein Liter Wasser, welches man durch ein paar Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht hat, sofort schön

blau zu färben. Beim Kochen der alkalischen Lösung geht die Farbe in violett über und verschwindet schliesslich ganz. Dieser stickstoffhaltige, blaue Farbstoff, den ich als:

„Mekenblau“

bezeichnen will, ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol vollkommen unlöslich. Aus alkalischen Lösungen wird er durch Salzsäure unverändert ausgefällt.

Wird das salzsaure Filtrat vom Mekenblau wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers, neben wenig unveränderter Chlormekensäure ein dunkelrothes, stickstoffhaltiges Pulver zurück, das

„Mekenroth“,

welches in Alkohol schwer, in verdünnten Säuren leicht, mit schöner rother Farbe löslich ist und beim Drücken mit einem harten Gegenstand cantharidenglänzend wird.

Meine Versuche, die beiden, als Mekenblau und Mekenroth bezeichneten Farbstoffe, in welche die Hauptmenge der Chlormekensäure durch Ammoniak übergeführt wird, krystallisirt zu erhalten, misslangen.

Löst man die Chlormekensäure in wenig Wasser und setzt Ammoniak zu bis zur eben beginnenden alkalischen Reaktion, so scheiden sich nach längerem Stehen aus der braunen Lösung lange, feine, glänzende Nadeln ab, welche in Wasser leicht löslich sind und beim Erhitzen damit zersetzt werden. Wird die salzsaure, wässerige Lösung derselben mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt der ätherische Auszug nach dem Abdestilliren des Aethers die ganze Menge der angewendeten Chlormekensäure. Die glänzenden Nadeln sind demnach vermuthlich das neutrale Ammonsalz der Chlormekensäure.

Ueber den Einfluss der Wärme auf den Verlauf der Reaction geben folgende Versuche Aufschluss. Erwärmt man die Chlormekensäure 4—5 Stunden lang mit überschüssigem, conc. wässerigem Ammoniak auf 60°, so erhält man eine dunkelviolette Lösung. Salzsäure scheidet aus derselben einen flockigen Niederschlag ab, welcher, getrocknet, ein braunes Pulver darstellt. Dieses Pulver ist stickstoffhaltig

und löst sich in wässerigen Alkalien und in Ammoniak mit violetter Farbe, wird aber daraus durch Säuren nicht unverändert ausgefällt, sondern zerstört. Auch bei diesem Versuche war eine Menge Chlormekensäure unverändert geblieben.

Bei Anwendung höherer Temperaturen, schon bei anhaltendem Erhitzen auf 100°, wird die Chlormekensäure durch Ammoniak vollständig zerstört. Verdampft man die schwarze, ammoniakalische Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockene, löst den Trockenrückstand in Wasser auf, so scheidet Salzsäure aus dieser Lösung einen flockigen, schwarzen Niederschlag ab, welcher getrocknet ein kohliges, abfärbendes Pulver darstellt.

Diesen Untersuchungen zufolge scheint die Chlormekensäure nicht im Stande zu sein, wie die Verbindungen der Mekonsäuregruppe, Pyridinderivate zu bilden; es fehlt ihr ein Radikalsauerstoffatom.

Reduction der Chlormekensäure.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ergab nichts Natriumamalgam in saurer Lösung bewirkt Anlagerung von Wasserstoff, aber keine Substitution des Chloratoms; es scheint eine

$$\text{Dihydrochlormekensäure, } C_5H_3ClO\begin{cases}OH\\COOH\\COOH\end{cases},$$

zu entstehen.

Die conc. wässerige Lösung der Chlormekensäure wird unter Abkühlung mit der berechneten Menge Natriumamalgam ($4^1/_2$ Prc.) versetzt. Die Einwirkung erfolgt in saurer Lösung. Nach Beendigung derselben wird die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt (3—4 mal). Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten des Aethers eine gelbe, fadenziehende Masse. Aus der alkoholischen Lösung derselben krystallisiren, nach Zusatz von Thierkohle, monokline, zu Rosetten gruppirte Prismen aus, welche schöne Zwillingsbildungen zeigen. Die wässerige Lösung derselben

reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung. Die Säure enthält kein Krystallwasser und schmilzt unter partieller Zersetzung bei 145°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, in Wasser ist sie schwerer löslich als die Chlormekensäure, mit welcher sie in ihrem übrigen Verhalten vollkommen übereinstimmt.

Analyse:

I. 0,2528 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Subst. gaben 0,3501 Grm. CO_2 u. 0,0571 Grm. H_2O.

II. 0,2132 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht.

Berechnet für $C_7H_5ClO_6$.			Gefunden.
C_7	= 84	= 38,09 %	37,76 %
H_5	= 5	= 2,27 „	2,49 „
Cl	= 35,5	= 16,09 „	
O_6	= 96		
	220,5		

Wässerige, bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure wirkt auf die Chlormekensäure nicht ein. Fein gepulverte Chlormekensäure wurde mit der zur Reduktion nöthigen Menge Jodwasserstoffsäure, deren Siedepunkt bei 127° lag, längere Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit schied sich an den kälteren Theilen innerhalb des Kühlers eine geringe Menge Jod ab, welche trotz des beständigen Erhitzens der Flüssigkeit nicht zunahm. Alsdann wurde die Jodwasserstoffsäure zum Theil abdestillirt und versucht, das in der zurückbleibenden Jodwasserstoffsäure enthaltene Jod mit Wasserdämpfen abzudestilliren, wobei nur sehr geringe Mengen Jod übergingen. Die braun gefärbte Flüssigkeit wurde abgedampft; der Rückstand enthielt fast die ganze Menge der angewendeten Chlormekensäure.

Die Substitution des Chloratoms in der Chlormekensäure durch Wasserstoff erfolgt dagegen leicht und schon bei 100° mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure. Die Wirkung der Jodwasserstoffsäure bleibt jedoch nicht bloss auf den Ersatz dieses Chloratoms durch Wasserstoff beschränkt, sie ist eine weitergehende: das Hydroxyl wird durch Wasserstoff substituirt, und ausserdem werden 8 Atome Wasser-

stoff zugeführt, so dass eine Verbindung resultirt von der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_5$, welche, wie unten dargelegt ist, als eine Oxyamylendicarbonsäure, $C_5H_{10}O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, betrachtet werden muss.

Alle Versuche, diese beträchtliche Addition von Wasserstoff durch Anwendung verschiedener Mengen Jodwasserstoffsäure und bei unter 100° liegenden Temperaturen zu vermeiden und einfache Reduktion der Chlormekensäure zu einer Säure $C_5HO\begin{cases}OH\\(COOH)_2\end{cases}$ herbeizuführen, waren vergeblich.

Wird Chlormekensäure mit der 4—5fachen der theoretischen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt, so ist die Hauptmenge der Substanz unverändert geblieben, wie die Form der Krystalle und die dunkelgrüne Färbung, welche Eisenchlorid in der wässerigen Lösung erzeugt, erkennen lassen.

Bei zweistündigem Erhitzen zeigt sich noch ein kleiner Theil nicht reducirt; erst nach vierstündigem Erhitzen im Wasserbade ist alle Säure vollständig in die neue Verbindung übergeführt.

Oxyamylendicarbonsäure, $C_5H_{10}O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$.

Je 2 Grm. Chlormekensäure werden mit der 4—5fachen der berechneten Menge conc. rauchender Jodwasserstoffsäure (12—14 Grm.) 4 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Abdampfen der überschüssigen Jodwasserstoffsäure und nach Entfernung des ausgeschiedenen Jods im Dampfstrom krystallisiren aus der stark eingedampften Lösung harte, spiessförmige Krystalle, die man nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein erhält. Der Reduktionsprocess verläuft befriedigend; ich erhielt aus 20 Grm. Chlormekensäure 8 Grm. der reinen Verbindung (berechnet 14 Grm.)

Analyse:

I. 0,2534 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure nichts an Gewicht.

II. 0,2534 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 110° nichts an Gewicht.

III. 0,2381 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,4122 Grm. CO_2 und 0,1527 Grm. H_2O.

IV. 0,3755 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,6595 Grm. CO_2 und 0,2406 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_7H_{12}O_5$.		Gefunden. III.	IV.
C_7 = 84	= 47,73 %	47,21	47,91
H_{12} = 12	= 6,82 „	7,12	7,11
O_5 = 80			
176			

Die Oxyamylendicarbonsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt daraus in harten, durchsichtigen, farblosen, spiessförmigen Krystallen ohne Wasser. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer, mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung. In Alkohol und Aether ist die Säure ziemlich leicht löslich und krystallisirt hieraus in feinen, rosettenförmig gruppirten Nadeln; in Chloroform und Benzol ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 149° und erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt sie unzersetzt in feinen, gefiederten Spiessen. Von Ammoniak wird sie weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen.

Wird die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt, so fällt ein feines, weisses, krystallinisches Pulver nieder, das neutrale

Oxyamylendicarbonsaure Silber, $C_5H_{10}O\left\{\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix}\right.$,

welches sich am Licht langsam schwärzt und in Wasser vollkommen unlöslich ist. In Ammoniak ist es leicht löslich und wird daraus durch Salpetersäure nicht gefällt. Beim Kochen mit Alkalien wird es zersetzt unter Abscheidung von Silberoxyd. Es löst sich mit Leichtigkeit in Cyankaliumlösung und bildet damit ein in Wasser leicht lös-

liches, daraus in langen, gerieften Prismen krystallisirendes Doppelsalz.

Analyse:

0,1956 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben, im Tiegel geglüht, 0,1081 Grm. metallisches Ag; Ag = 55,22 %.

Berechnet für $C_7H_{10}O_5Ag_2$ = 55,39 %.

Die Bildung dieses in Wasser vollkommen unlöslichen Silbersalzes ist charakteristisch für die Oxyamylendicarbonsäure und eignet sich vortrefflich zum Nachweis geringer Mengen der Säure. Auch in sehr verdünnten Lösungen erzeugt salpetersaures Silber noch eine starke Trübung welche auf Zusatz von Ammoniak verschwindet.

Das neutrale Kalk- oder Barytsalz der Oxyamylendicarbonsäure erhält man durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kalk oder Baryt in kleinen, farblosen, wasserfreien Prismen, welche in Wasser sehr schwer löslich sind.

Oxyamylendicarbonsäureäther, $C_5H_{10}O\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$,

wird erhalten, indem man die alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäuregas sättigt und destillirt. Das von 200° an Uebergehende wird gesondert aufgefangen und wiederholt rectificirt. Der Aether ist eine mit Wasser nicht mischbare, in Alkohol und Aether leicht lösliche, farblose, dickliche Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch, welche gegen 250° siedet.

Analyse:

0,1959 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4060 Grm. CO_2 und 0,1539 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_5$.					Gefunden.
C_{11}	=	132	=	56,89 %	56,52 %
H_{20}	=	20	=	8,62 „	8,73 „
O_5	=	80			
		232			

Die Frage liegt nahe, ob es nicht möglich sei, auch das Radikalsauerstoffatom in der Chlormekensäure oder das

Hydroxyl in der Oxyamylendicarbonsäure $C_5H_9\begin{cases}OH\\COOH\\COOH\end{cases}$ durch Wasserstoff zu substitutiren und so zu einer Amylendicarbonsäure $C_5H_{10}(COOH)_2$ zu gelangen. Rauchende Jodwasserstoffsäure mit feingepulverter Chlormekensäure im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 150° nnd 200° erhitzt, bewirkt nur Bildung der Oxyamylendicarbonsäure. Bei Temperaturen von 250°—270° scheint eine vollständige Zersetzung der Chlormekensäure unter Bildung flüchtiger Kohlenwasserstoffe stattzufinden; es gelang nicht, ein festes Produkt zu isoliren.

Die Versuche, die Oxyamylendicarbonsäure selbst durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr zu reduciren, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° und 200° zeigte sich die Hauptmenge der Oxyamylendicarbonsäure noch vollständig unverändert. Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure erfolgte erst bei 250°. Vermuthlich erfährt die Oxyamylendicarbonsäure bei dieser Temperatur eine tiefgreifende Zersetzung; wenigstens glückte es nicht, aus ihr eine feste Verbindung zu erhalten.

Destillation der Oxyamylendicarbonsäure mit Aetzkalk.

Erhitzt man die Oxyamylendicarbonsäure in einer Retorte mit der doppelten Gewichtsmenge Aetzkalk, so erhält man eine geringe Menge einer gelblichen, flüchtigen, mit Wasser nicht mischbaren und specifisch leichteren Flüssigkeit von schwach fuseligem und zugleich etwas acetonartigem Geruch, welche mit Chlorcalcium eine durch Wasser zersetzbare, krystallinische Verbindung eingeht. Die Ausbeute ist eine sehr geringe; 6 Grm. Säure geben nur 0,8 Grm. unreines Destillat. Nach zweimaliger Rektifikation aus einem kleinen Siedekölbchen siedete die farblose, schwach fuselig riechende Flüssigkeit ziemlich constant bei 129°—130°. Der Siedepunkt liess sich wegen der geringen Ausbeute an reinem Destillat nicht scharf feststellen.

Meine Vermuthung, in diesem Produkt einen

Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$,

vor mir zu haben, wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse:

0,2241 Grm. der zwischen 128° und 130° siedenden Flüssigkeit gaben 0,5568 Grm. CO_2 und 0,2830 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_5H_{12}O$.	Gefunden.
C_5 = 60 = 68,19 %	67,78 %
H_{12} = 12 = 13,69 „	14,01 „
O = 16	
88	

Von einer Beantwortung der Frage, welcher von den bekannten Amylalkoholen aus der Oxyamylendicarbonsäure durch Destillation mit Aetzkalk hervorgeht, musste wegen der geringen Menge sowohl des Destillats als auch der zur Verfügung stehenden Säure abgesehen werden. Indessen kann es nach der durch die Analyse festgestellten Zusammensetzung dieser Verbindung keinem Zweifel unterliegen, dass bei diesem Process ein Amylalkohol entsteht.

Die Untersuchung der Oxyamylendicarbonsäure hat den interessanten Zusammenhang der Mekonsäure mit einem Amylalkohol ergeben, hat vor allen Dingen gezeigt, wie man von der Mekonsäure zu einer gesättigten Verbindung gelangt, was bis jetzt nicht gelungen war. Für die Chelidonsäure ist vor einiger Zeit von Lieben und Haitinger[1]) der Zusammenhang mit einer gesättigten Verbindung nachgewiesen worden. Die aus der Chelidonsäure durch Behandeln mit Zink und Eisessig hervorgehende Hydrochelidonsäure, $C_7H_{10}O_5$, wird durch Erhitzen mit bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 200°—210° zu, wahrscheinlich normaler, Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$, reducirt. Dieselbe Pimelinsäure wird auch direkt aus der Chelidonsäure durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200°—210° erhalten.

[1]) Wiener Monatshefte f. Chemie 5, 339—366.

Wenn sich auch meine in der Einleitung ausgesprochenen Voraussetzungen nicht bestätigt haben und es mir nicht gelungen ist, die Mekonsäure durch Behandeln mit Fünffach-Chlorphosphor und Zerlegen des entstehenden Chlorids mit Wasser in eine gechlorte Chelidonsäure überzuführen, so hoffe ich doch, durch diese Arbeit einiges Neue und Interessante gefunden zu haben, welches für die genaue Kenntniss und Charakterisirung der Mekonsäure von Nutzen sein wird.

Hannover, im Mai 1885.

Ueber das Oxykomazin, $C_{10}H_7N_3O$;

von

Franz Krippendorff.

Nachdem es Hrn. Prof. Ost gelungen war, die Komenaminsäure als eine Dioxypyridincarbonsäure zu characterisiren [1]), schien ihm das Ammonsalz dieser Säure ein geeignetes Mittel zu bieten, um, nach Analogie der Entstehung des Pyrrols aus schleimsaurem Ammon, zu stickstoffreicheren Derivaten des Pyridins zu gelangen. Diese Annahme bestätigte sich in der That: durch Erhitzen des komenaminsauren Ammons bildet sich eine stickstoffreiche, feste Base, deren Untersuchung ich auf Anregung des Hrn. Dr. Ost unternahm.

Ausführung der Destillation.

Das reine, fein gepulverte und bei 120° von seinem Krystallwasser befreite komenaminsaure Ammon wurde zu je 25 Grm. in Retorten von ca. 200 Ccm. Inhalt thunlichst schnell erhitzt. (Bei Anwendung grösserer Mengen verringerte sich die Ausbeute, wegen der leichten Zerstörbarkeit des Productes durch die Hitze, beträchtlich). Der weite und

---

[1]) Dies. Journ. [2] **29**, 58.

lange Hals der Retorte führte bis auf den Boden eines geräumigen, durch Wasser gut gekühlten Kolbens.

Bei ca. 360° trat die Zersetzung des komenaminsauren Ammons unter Schwärzung und scheinbarem heftigen Sieden ein. Die sich in Strömen entwickelnden Gase condensirten sich zum grossen Theil in dem Kolben zu einer hellgelben, anscheinend amorphen Masse, welche sich auch bereits im Retortenhalse in solcher Menge als klebriges Harz absetzte, dass leicht Verstopfung eintreten konnte. An den erhitzt gewesenen Retortenwandungen bildeten sich beim Erkalten äusserst zierliche, centrisch angeordnete Krystallaggregate des Destillationsproduktes — einer Base.

Neben dieser Base enthielt das Destillat noch viel kohlensaures Ammon. Ausserdem entwichen erhebliche Mengen pyrrolartig riechender, nicht verdichtbarer empyreumatischer Dämpfe. Am Boden der Retorte blieb schliesslich eine starke Schicht einer glänzenden Kohle zurück, aus welcher sich durch Digeriren mit Salzsäure noch eine ziemliche Menge derselben Basis ausziehen liess.

Weil augenscheinlich das Destillationsproduct durch längeres Verweilen in der heissen Retorte weitere Zersetzung erlitt, so wurde im Kohlensäurestrome und unter vermindertem Luftdruck gearbeitet. Die Mündung der die Kohlensäure in die tubulirte Retorte leitenden Glasröhre wurde nach oben gebogen, um eine Verstäubung des unzersetzten Salzes zu verhüten. Der Luftdruck in der Retorte konnte, namentlich gegen Ende der Destillation, nicht weiter, als auf ca. 36 Mm. Quecksilberdruck vermindert werden, da sonst, selbst bei starkwandigen Retorten, der glühend gewordene Boden der Retorte unter Explosion eingedrückt wurde.

Zwischen Retorte und Vorlage wurde ein sehr weiter Liebig'scher Kühler eingeschaltet; die daraus abziehenden Gase leitete ich durch drei mit verdünnter Salzsäure beschickte Waschflaschen. Trotz dieser Vorsichtsmaassregeln entzogen sich immer noch geringe Mengen der Base der Condensation.

Der gelb gefärbte Inhalt des Kühlers, der Vorlagen und der Retortenhälse wurde nun zunächst in verdünnter Salz-

säure gelöst, was unter starkem Aufbrausen, — von dem in reichlicher Menge vorhandenem kohlensauren Ammon herrührend — sehr leicht und vollständig von statten ging. Die filtrirte Lösung wurde durch Eindampfen von der überschüssigen Salzsäure befreit, der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen, und diese braungelb gefärbte Lösung längere Zeit unter Zusatz von Thierkohle gekocht, wodurch sie hellgelb wurde.

Die hierauf von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit schied auf Zusatz von Ammoniak in geringem Ueberschuss einen dicken, äusserst voluminösen, amorphen, hellbraunen Brei aus, welcher, durch Absaugen und Auswaschen von den Mutterlaugen befreit, die neue Base bereits ziemlich rein darstellt.

Durch zweimal wiederholtes Umwandeln derselben in ihr salzsaures Salz und Wiederausfällen aus ihrer Salzlösung durch Ammoniak, sowie durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren der durch längeres Auswaschen mit heissem Wasser sorgfältig vom Chlorammonium befreiten Base aus Alkohol wurde sie zur Analyse brauchbar erhalten.

Was die Ausbeute anbetrifft, so erhielt ich bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck 6,25 %, mit Luftverdünnung und im Kohlensäurestrome 10,2 % der angewandten Menge komenaminsauren Ammons an reiner Basis. (Die nach der unten mitgetheilten Zersetzungsgleichung berechnete Ausbeute sollte 53,8 % betragen).

Bessere Resultate erwartend durch gleichmässiges, nicht weit über die Entstehungstemperatur der neuen Verbindung gesteigertes Erhitzen, nahm ich probeweise die Destillation im Bleibade und im Schwefelsäurebade vor. Bei der ersteren Methode trat jedoch eine noch weit bedeutendere Verkohlung ein, als beim directen Erhitzen; die letztere aber war wegen Unvollständigkeit der Zersetzung des komenaminsauren Ammons nicht verwerthbar.

Die neue Basis hat die Zusammensetzung $C_{10}H_7N_3O$. Ihre Bildung aus dem komenaminsauren Ammon wird durch folgende Gleichung interpretirt:

$$2\,C_6H_4N_2O_4 = C_{10}H_7N_3O + 2\,CO_2 + NH_3 + 3\,H_2O.$$

Um sowohl an die Herkunft der Base als auch an ihren Stickstoff- und Sauerstoffgehalt zu erinnern, schlage ich für dieselbe den Namen Oxykomazin vor, indem ich den Namen Komazin für die hypothetische Verbindung $C_{10}H_7N_3$ reservire.

Oxykomazin, $C_{10}H_7N_3O$.

Oxykomazin ist in Wasser, wie auch in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff fast unlöslich; 1 Lit. Wasser löst bei 20° nur etwa 0,035 Grm. der Base, siedendes Wasser etwas mehr, so dass es davon schwach alkalische Reaction und eine geringe grünliche Fluorescenz annimmt.

Viel leichter löslich ist Oxykomazin in Alkohol, und zwar mit weingelber Farbe und schwach blauvioletter Fluorescenz; aus heissem Alkohol erhält man es beim Erkalten sehr gut krystallisirt in farblosen, langen, vierseitigen Prismen mit schiefer, rhombischer Endfläche; die Lösung reagirt deutlich alkalisch. Aeusserst leicht wird Oxykomazin gelöst von allen Säuren unter Bildung gelber, meist gut krystallisirender Salze, in denen es als zweisäurige Base fungirt. Diese zeigen sämmtlich in verdünnten wässrigen Lösungen eine schön hellgrüne, in sehr stark sauren Lösungen eine prächtig azurblaue Fluorescenz. Die Ursache dieser Farbenänderung bei Zusatz von überschüssiger Säure liegt zweifelsohne in der Entstehung saurer Salze des Oxykomazins, vielleicht mit drei Säuremolekülen, entsprechend den drei Stickstoffatomen der Base. Durch Zusatz von Wasser geht die blaue Fluorescenz unter Rückbildung der normalen Salze wieder in die grüne über. Die Fluorescenz des Oxykomazins ist noch in den verdünntesten Lösungen so intensiv, dass sie als sicherstes Reagens auf die Base dienen kann. Man bringt die Farbenerscheinungen besonders schön dadurch hervor, dass man durch eine Loupe convergent gemachtes, directes Sonnenlicht in die Flüssigkeit fallen lässt. Der eindringende Lichtkegel zeigt noch Spuren von Oxykomazin durch seine Färbung an.

Aus seinen Salzlösungen wird Oxykomazin durch kaustische oder kohlensaure Alkalien, wie auch durch Ammoniak leicht gefällt, und zwar ist der entstehende, schneeweisse

Niederschlag anfangs gallertartig amorph und vielleicht wasserhaltig. In diesem Zustande ist die Basis höchst voluminös, so dass sie, wenn die Salzlösung einigermaassen concentrirt war, die ganze Masse momentan zum Erstarren bringt. Nach und nach, besonders beim Umrühren, wird die Gallerte fein krystallinisch und besteht dann aus wasserfreien, verfilzten Nädelchen, von derselben Gestalt, wie die aus Alkohol erhaltenen Krystalle. Aus siedenden Lösungen schlagen stärkere Basen das Oxykomazin sofort in der krystallinischen Modification nieder.

Ein kohlensaures Salz des Oxykomazins konnte nicht erhalten werden; doch wird die Base von kohlensäurereichem Wasser in nicht unbedeutender Menge gelöst; schon beim längeren Stehen an der Luft, schneller beim Erhitzen fällt aber aus dieser Lösung Oxykomazin unverändert, in Nädelchen krystallisirt, wieder aus.

Wie von Säuren wird Oxykomazin auch von den kaustischen Alkalien, besonders in der Hitze, in reichlicher Menge gelöst, und zwar zeigen diese hellgelben Lösungen im auffallenden Lichte eine bläuliche Fluorescenz. Aus einer heiss gesättigten Lösung von Oxykomazin in mässig concentrirter Kali- oder Natronlauge scheidet es sich beim Erkalten unverändert und wasserfrei in der schon mehrfach erwähnten Krystallform aus; ebenso wird es der Lösung in kaustischen Alkalien durch Einleiten von Kohlensäure grösstentheils entzogen. Von wässrigem Ammoniak wird Oxykomazin in der Kälte nur ganz unerheblich gelöst, etwas mehr beim Erhitzen.

Eine optische Aktivität des Oxykomazins konnte weder in einer alkoholischen, noch in einer sauer oder alkalisch wässrigen Lösung nachgewiesen werden.

Oxykomazin verträgt Erhitzen bis auf etwa 340° ohne Veränderung. Bei noch mehr gesteigerter Temperatur schmilzt es zunächst, nach vorheriger Gelbfärbung, bei ca. 360°; die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten zu strahligen, centrisch angeordneten Nadeln. Bei noch höherem Erhitzen sublimirt Oxykomazin theilweise unzersetzt in farblosen, vierseitigen, langen Prismen von ausgezeichnetem Diamantglanz;

grösstentheils aber wird es zerstört unter Abscheidung von Kohle.

Die Untersuchung etwaiger physiologischer Eigenschaften des Oxykomazins hatte Hr. Dr. Gaule am physiologischen Institut der Universität Leipzig die Güte zu übernehmen. Er constatirte eine bedeutende Giftigkeit der Base. 180 Mgr. salzsaures Oxykomazin töteten beim Einspritzen ins Blut einen 7 Kgr. schweren Hund, 2 Mgr. einen Frosch. Eine Untersuchung anderweiter Wirkungen, besonders auf den menschlichen Organismus, ist in Aussicht gestellt.

Analyse des Oxykomazins:

I. 0,2459 Grm. gaben 0,5849 Grm. CO_2 und 0,0863 Grm. H_2O.
II. 0,1475 „ „ 0,3511 „ „ „ 0,0522 „ „
III. 0,1502 „ „ 29,7 Ccm. N bei 17° und 759,96 Mm. Bar.

Berechnet.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{10}	= 120	= 64,87 %	64,88	64,92	—
H_7	= 7	= 3,78 „	3,90	3,93	—
N_3	= 42	= 22,70 „	—	—	22,95
O	= 16	= 8,65 „	—	—	—
	185	100,00			

Salzsaures Oxykomazin, $C_{10}H_7N_3O.2HCl$.

Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Oxykomazin in verdünnter Salzsäure und Eindampfen der intensiv gelben Lösung bis zur beginnenden Krystallisation. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in wasserfreien, hellgelben, sechsseitigen, schiefen Prismen. Seine wässrige Lösung reagirt deutlich sauer und zeigt die beschriebenen Fluorescenzerscheinungen. In Alkohol ist es schwer löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Das Salz schmilzt bei gegen 265° zu einer rothen, beim Erkalten strahlig erstarrenden Masse. Schon unter seinem Schmelzpunkte sublimirt es in ziemlicher Menge unzersetzt.

Analyse:

0,4203 Grm. Salz gaben 0,4680 Grm. AgCl = 28,33 % HCl (berechnet 28,29 %).

Salzsaures-Oxykomazin-Platinchlorid, $C_{10}H_7N_3O.2HCl.PtCl_4$.

Diese Verbindung fällt durch Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Oxykomazin sofort als hellgelber, aus haarförmigen, verfilzten Nädelchen bestehender Niederschlag aus. Das Doppelsalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich; aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser, von welchem es auch nur wenig, aber ebenfalls mit der eigenthümlichen grünen resp. blauen Fluorescenz, gelöst wird, scheidet es sich beim Erkalten wasserfrei in kurzen, hellgelben, vierseitigen Prismen mit schiefer Endfläche aus.

Analyse:

0,2416 Grm. enthielten 0,0736 Grm. Pt. Pt = 32,83 % (berechnet: 32,77 % Pt).

Schwefelsaures Oxykomazin: $C_{10}H_7N_3O.H_2SO_4 + 3aq$.

Das Salz wird erhalten durch Digeriren von verdünnter Schwefelsäure mit überschüssigem Oxykomazin und Abfiltriren von der ungelösten Base. Es ist in Wasser noch leichter löslich, als das salzsaure Salz; in Alkohol nur sehr wenig. Aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt es in zwar grossen, aber meist undeutlich ausgebildeten, gelben, sechsseitigen, verschobenen Tafeln. Auch dieses Salz reagirt sauer. Das Krystallwasser verliert es unter Mattwerden der Krystalle schon an der Luft; das entwässerte Salz schmilzt bei gegen 295° unzersetzt zu einem rothen, erst nach und nach krystallinisch werdenden Glase. Es ist nicht sublimirbar.

Analyse:

I. 0,4523 Grm. entwässertes Salz gaben, mit $BaCl_2$ versetzt, 0,3774 Grm. $BaSO_4$. H_2SO_4 = 35,09 (berechnet: 34,63 % H_2SO_4).

II. 0,4842 Grm. kurze Zeit an der Luft getrocknetes Salz verloren über Schwefelsäure 0,0776 Grm. aq = 16,4 % (berechn.: aq = 16,0 %).

Oxykomazin-Silber, $C_{10}H_6N_3O.Ag$.

Eine siedende ammoniakalische Lösung von Oxykomazin mit salpetersaurem Silber versetzt, liefert beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung dieses schwefelgelb gefärbte, aus mikro-

skopischen, kurzen Prismen bestehende Silbersalz. Es ist in Wasser, wie auch in kaltem Ammoniak völlig unlöslich, ziemlich schwer löslich in heisser Ammoniakflüssigkeit. Von heisser Salpetersäure wird es leicht, aber nicht unverändert in Lösung gebracht; beim Erkalten scheidet sich ein anderes Salz, wahrscheinlich eine Doppelverbindung von salpetersaurem Oxykomazin mit salpetersaurem Silber in büscheligen Nadeln ab. Dasselbe erhält man auch durch Versetzen einer neutralen Lösung von salpetersaurem Oxykomazin mit salpetersaurem Silber. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, auch in Ammoniak und Salpetersäure.

Analyse:

0,1884 Grm. Silbersalz gaben 0,0698 Grm. Ag. Ag = 37,05 % (berechnet: Ag = 36,99 %).

Das jodwasserstoffsaure Oxykomazin krystallisirt wasserfrei in zolllangen, gelben, seideglänzenden, sechsseitigen Nadeln; es ist ausgezeichnet durch seine geringe Löslichkeit in kalter rauchender Jodwasserstoffsäure.

Salzsaures Oxykomazin-Goldchlorid. Goldchlorid, zu einer Lösung von salzsaurem Oxykomazin gesetzt, fällt nach einiger Zeit das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Doppelsalz in orangefarbenen, gitterartig verfilzten Nadeln. Aus heissem Wasser erhält man es in langen haarfeinen Nadeln mit undeutlichen Conturen.

Das salpetersaure Oxykomazin wird, im Gegensatz zu den übrigen Salzen der Base, ziemlich schwer von kaltem Wasser aufgenommen; die aus heissem, salpetersäurehaltigen Wasser erhaltenen Krystalle sind anscheinend Rhomboëder.

Eine höchst bemerkenswerthe Fällung giebt salzsaures Oxykomazin mit gelbem Blutlaugensalz: beim Reiben mit einem Glasstabe entsteht ein dunkelrother Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskop aus sehr characteristischen, vierseitigen, an beiden Enden mit einspringenden Winkeln versehenen Prismen (Zwillingskrystallen) bestehend zeigt.

Ebenso giebt Oxykomazin mit Pikrinsäure, Zinnchlorür, Jodwismuth-Jodkalium schön krystallisirende Doppelverbindungen, auch mit Phosphormolybdänsäure.

Kaliumquecksilberjodid und Quecksilberchlorid starke Niederschläge, die jedoch keine besonders charakteristischen Eigenschaften zeigen.

Aus seinem Verhalten gegen Alkalien und aus der Existenz des Silbersalzes lässt sich mit ziemlicher Gewissheit folgern, dass Oxykomazin das Sauerstoffatom in Verbindung mit Wasserstoff als Hydroxyl enthält. Es zeigt hierin einen den Amidophenolen und besonders den Oxychinolinen ähnlichen Charakter, hat jedoch, in Folge seines hohen Stickstoffgehaltes viel stärker basische Eigenschaften, als die Letzteren.

Um die Rolle der drei Stickstoffatome im Oxykomazin aufzuklären, wurden die folgenden Versuche angestellt, bei denen sich die Base meist sehr widerstandsfähig zeigte.

Oxykomazin mit concentrirtester Salzsäure blieb, längere Zeit im Rohr aaf 230° erhitzt, unverändert.

Heisse concentrirte Kalilauge, auch alkoholische, ist ohne Einwirkung auf Oxykomazin; von schmelzendem Aetzkali aber wird es zersetzt unter Bildung eines erstickenden, stechend riechenden Gases. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure erleidet Oxykomazin selbst beim Erhitzen im Rohr auf 230° keine Zersetzung; ebensowenig mit Natriumamalgam in alkalisch-wässriger oder alkoholischer Lösung. Wohl aber wird es durch dieses Reductionsmittel unter Abspaltung von Ammoniak in heisser, saurer Lösung zerstört.

Concentrirte wie auch rauchende Salpetersäure, auch Königswasser selbst beim längeren Kochen, salpetrige Säure in der Hitze oder in statu nascendi greifen Oxykomazin nicht im mindesten an. Aus der Wirkungslosigkeit dieses letzteren Reagens geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass das Oxykomazin keines der Stickstoffatome als Amid oder Imid enthält. Auch die Widerstandsfähigkeit der Base gegen conc. Salzsäure deutet auf die Abwesenheit von Amid hin; es würde sonst wahrscheinlich eine Abspaltung von Ammoniak erfolgt sein.

Reduction mit Zinn und Salzsäure.

Zinn und Salzsäure wirken nur in stark saurer Lösung und beim Erwärmen langsam auf Oxykomazin ein. Durch viele Versuche fand ich folgendes Verfahren als das zweckmässigste:

Je 2 Grm. salzsaures Oxykomazin in ca. 200 Ccm. Wasser gelöst wurden mit einer grossen Menge granulirten Zinnes auf dem Wasserbade unter Umschütteln mit so viel Salzsäure digerirt, dass eben eine schwache Gasentwicklung bemerkbar wurde. Nach 2—3 tägiger Einwirkung waren die ursprünglich gelbe Farbe und die grüne Fluorescenz der Lösung verschwunden. Die farblose Flüssigkeit wurde von ungelöstem Zinn abgegossen und zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure stark eingedampft. Dabei liess ich zunächst das in beträchtlicher Menge vorhandene Zinnchlorür auskrystallisiren und schleuderte die Krystallmasse mittelst einer Centrifuge ab. Die abgeschleuderte Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, und der Rückstand wieder in viel Wasser aufgenommen. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung und Abfiltriren vom ausgeschiedenen Schwefelzinn wurde das entstandene Reductionsproduct vom Zinn befreit. Die völlige Entfernung des Zinns gelingt schwierig, durch mehrmaliges Eindampfen zur Trockne und neues Einleiten von Schwefelwasserstoff aber vollständig.

Das Schwefelzinn hielt beträchtliche Mengen des Reductionsproductes durch Absorption hartnäckig zurück; erst nach fünf- bis sechsmaligem Auskochen mit Wasser gab es nichts mehr an dieses ab. Trotz dieses sorgfältigen Arbeitens blieb die Ausbeute sehr mangelhaft. Die Menge des schliesslich gewonnenen Reductionsproductes betrug im besten Falle gegen 16 % des angewandten salzsauren Oxykomazins. Noch schlechter wurde das Resultat beim Ausfällen des Zinns durch kohlensaures Natron; das schleimig ausfallende Zinnoxydhydrat hielt noch weit mehr organische Substanz zurück, als das Schwefelzinn; ich erzielte so nur 12 %.

Die zinnfreie Lösung des Reductionsproductes wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt und mit Platinchlorid ver-

setzt. Beim Erkalten schieden sich grosse, hellrothe, homogene, zu Bündeln vereinigte Prismen aus, das Platinsalz des Reductionsproductes.

Die Mutterlaugen desselben lieferten bei weiterem Eindampfen noch etwas mehr davon; dann aber, neben nicht unbedeutenden Mengen Platinsalmiak, einen dicken, dunkelrothen Syrup, aus welchem, selbst nach längerem Stehen, nichts mehr auskrystallisirte, der jedoch beim Uebergiessen mit Natronlauge noch flüchtige Basen ausgab.

Um diese zu gewinnen und näher zu untersuchen, wurde der Syrup in einer Retorte mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf abdestillirt. Das stark alkalisch reagirende Destillat wurde in Salzsäure aufgefangen, diese dann stark eingedampft und wieder mit Platinchlorid versetzt. Zuerst fiel eine nicht unerhebliche Menge Platinsalmiak aus. Dieser wurde abfiltrirt, und das Filtrat weiter eingedampft. Beim Erkalten schieden sich nun wesentlich zweierlei Krystalle aus: lange, sechsseitige Prismen und hellgelbe Blättchen.

Die Trennung und Reindarstellung beider Verbindungen gelang mir bei der, nach Herausschaffung des Platinsalmiaks geringen Menge und bei der grossen, fast gleichen Löslichkeit in Wasser nicht vollständig. Das Gemisch entwickelte auf Zusatz von Natronlauge einen höchst intensiven pyridin-, resp. piperidinartigen Geruch, und glaube ich mit ziemlicher Sicherheit das in Nadeln, deren Isolirung einigermassen gelang, krystallisirende Salz als das

Piperidinplatinchlorid

ansprechen zu dürfen. Es stimmt damit die Krystallform und der Geruch der freien Base, die sich beim Uebergiessen des Platindoppelsalzes mit Natronlauge in Oeltröpfchen, genau wie Piperidin, abscheidet, sehr wohl überein. Auch hat das davon dargestellte Jodwismuth-Doppelsalz die Krystallform des entsprechenden Salzes des Piperidins.

Die Blättchen scheinen die Ursache des bei dem anfänglichen Gemische nach Zusatz von Natronlauge auftretenden Pyridingeruches zu sein; doch kann ich über dieselben keine weitere Auskunft geben.

Das durch Absaugen von den Mutterlaugen befreite, oben erwähnte Platinsalz des Hauptproduktes der Reduction wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser (von reinem Wasser wird es schon bei ca. 70^0 unter Abscheidung flockiger Massen zersetzt) rein erhalten.

Seine nähere Beschreihung findet weiter unten Platz. Zunächst wurde das Platin nach der Bunsen'schen Methode durch mehrstündiges Ueberleiten von Wasserstoff über die erwärmte, neutrale Lösung leicht entfernt.

Die vom krystallinischen, metallisch glänzenden Platin abfiltrirte Lösung hinterliess beim Eindampfen das reine, salzsaure Salz der neuen Base. Es ist nach der Formel $C_5H_8N_2O . HCl$ zusammengesetzt. Um daraus die freie Base zu gewinnen, wurde es zunächst durch Eindampfen mit einem Aequivalent Schwefelsäure in das schwefelsaure Salz übergeführt. Nachdem die Salzsäure völlig verjagt war, wurde die heisse, wässrige Lösung des Salzes mit genau der entsprechenden Menge einer titrirten Barytlösung versetzt, und das Filtrat vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt auf dem Wasserbade stark eingeengt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte daraus die Basis $C_5H_8N_2O$, welche nichts anderes ist, als ein

$$\text{Amidooxypyridin} = C_5H_3N\begin{cases} OH \\ NH_2 \end{cases} + 1\,aq.$$

Amidooxypyridin ist in Wasser, besonders heissem, sehr leicht löslich und krystallisirt aus der stark alkalisch reagirenden Lösung in grossen, wohlausgebildeten, isolirten rhombischen Pyramiden, welche gewöhnlich, auch nach längerem Behandeln mit Thierkohle hellroth gefärbt sind; doch ist diese Farbe dem Körper nicht eigenthümlich. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwallwasser, welches theilweise schon über Schwefelsäure, vollständig bei 100^0 entweicht.

Auch von Alkohol wird Amidooxypyridin in ziemlicher Menge gelöst und krystallisirt daraus in büschelig vereinigten

Nadeln. In Aether, Benzol, Chloroform ist es unlöslich. Setzt man zur alkoholischen Lösung der Base Aether, so fällt sie zunächst als weisse Emulsion aus; nach einigen Tagen jedoch bilden sich aus dieser sehr zierliche, aus langen, spiessigen Nadeln zusammengesetzte Sterne (wasserfreies Amidooxypyridin?)

Das vom Krystallwasser befreite Amidooxypyridin schmilzt gegen 214° und erstarrt amorph; einige Grade über seinem Schmelzpunkt sublimirt es partiell in dendritisch verzweigten Nädelchen. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig.

Mit Eisenchlorid giebt die Base bei Gegenwart einer Spur Säure die höchst intensive, rothviolette Reaction der Komenaminsäure; auf Zusatz von mehr Salzsäure, besonders beim Erwärmen, wird dieselbe fast vollständig zum Verschwinden gebracht.

Amidooxypyridin ist eine starke, einsäurige Base, welche beim Erwärmen in wässrigen Lösungen Ammoniak aus seinen Verbindungen austreibt. Sie fällt Metalloxyde aus ihren Salzlösungen und bildet mit allen Säuren meist gut krystallisirende Salze; nur mit Kohlensäure verbindet sie sich nicht.

Sie hat bei weitem nicht mehr die grosse Beständigkeit des Oxykomazins. Mit kalter verdünnter Salpetersäure behandelt lässt sie beim Eindunsten ein zähes, hellrothes, in Wasser unlösliches Harz zurück. Erhitzt man Amidooxypyridin mit Salpetersäure, so tritt momentan intensive Gelbfärbung der Lösung ein (Bildung einer Nitritverbindung?); es entweichen Ströme rother Dämpfe von salpetriger Säure, und als Endprodukt der Einwirkung entsteht Oxalsäure.

Analyse:

I. 0,3013 Grm. entwässertes Amidooxypyridin gaben 0,6010 Grm. CO_2 und 0,1545 Grm. H_2O.

II. 0,3505 Grm. lufttrockn. Basis verloren bei 100° 0,094 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C	54,55 %	54,40 %
H	5,45 „	5,70 „
aq	14,06 „	14,10 „

Die Gründe, welche mit ziemlicher Bestimm… dazu berechtigen, die Base als ein Amidooxypyr… zu betrachten sind, neben der empirischen Form… Verbindungen die folgenden.

1. Durch die starke Eisenreaction wird das Vorhan… sein eines Hydroxyls in ihr erwiesen, und die Gleich… dieser Reaction mit der der Komenaminsäure (Dioxypyri… carbonsäure) lässt ihre nahe Verwandtschaft zu dieser … damit zum Pyridin vermuthen.

2. Bei der leichten Zerstörbarkeit der Base durc… Salpetersäure oder salpetrige Säure erscheint die Anwese… heit von Amid ziemlich wahrscheinlich und

3. weisen auch ihre stark basischen Eigenschaften a… ein die Basicität des Oxypyridins verstärkendes Amid hi…

4. Ihre einfache Entstehung aus einem Abkömmlin… der Dioxypyridincarbonsäure (siehe auch die Formelgleichung S. 169) lässt mit grösster Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass der Pyridinkern intact geblieben ist.

Salzsaures Amidooxypyridin, $C_5H_6N_2O.HCl$.

Dieses Salz krystallisirt aus Wasser, worin es schon in der Kälte äusserst löslich ist, in farblosen, seideglänzenden, vierseitigen, beiderseitig zugespitzten Prismen, die sich, mit den Spitzen zusammenstossend, zu oft sehr langen, mit dreieckigen Kerbschnitten versehenen Säulen vereinigen. Einigermassen charakteristisch für das Salz ist die Krystallisation in dünner Schicht. Ein Tropfen einer verdünnten Lösung auf einem Uhrglase eingedampft, lässt einen Ueberzug von dem Aussehen eines sehr zierlichen moiré metallique zurück. Die wässrige Lösung des salzsauren Amidooxypiridin reagirt schwach sauer. Ebenso leicht, wie von Wasser, wird das Salz von Alkohol gelöst, etwas schwerer von concentrirter Salzsäure. Sein Schmelzpunkt liegt bei 150°. Das geschmolzene Salz erstarrt erst nach und nach büschelig-krystallinisch. Es ist nicht sublimirbar.

Analyse:

0,4114 Grm. gaben 0,6156 Grm. CO_2 und 0,1841 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C	40,96 %	40,80 %
H	4,77 „	4,97 „

Salzsaures Amidooxypyridin-Platinchlorid,
$(C_5H_6N_2O . HCl)_2PtCl_4$.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie sehr leicht löslich, wasserfrei in hellorangerothen, warzen- oder büschelartig vereinigten, einseitig scharf zugespitzten, sechsseitigen Prismen. In kaltem Wasser, wie besonders in Alkohol, ist das Salz ziemlich schwer löslich. Beim Kochen mit reinem Wasser wird es unter Abscheidung flockiger, schwarzer Massen zersetzt. Ist es nicht völlig rein, so erscheint es dunkelroth gefärbt, und die Zersetzung durch Wasser erfolgt schon bei ca. 70°. Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes liegt bei 213°; bei 217° tritt sichtbare Zersetzung ein.

Analyse:

I. 0,2673 Grm. gaben 0,1871 Grm. CO_2 und 0,0579 Grm. H_2O.
II. 0,2923 „ „ 21,7 Ccm. N bei 16° und 758 Mm. Bar.
III. 0,3161 „ „ 0,0978 Grm. Pt.

Berechnet.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{10} =	120 =	19,06 %	19,09	—	—
H_{14} =	14 =	2,22 „	2,40	—	—
N_4 =	56 =	8,89 „	—	8,65	—
Pt =	195 =	30,97 „	—	—	30,94
Cl_6 =	213 =	33,81 „	—	—	—
O_2 =	32 =	5,05 „	—	—	—
	630	100,00			

Das schwefelsaure Amidooxypyridin ist in Wasser noch leichter löslich, als das salzsaure Salz; es krystallisirt in vierseitigen, centrisch gruppirten Nädelchen.

Eine Lösung des Salzes mit salpetersaurem Silber versetzt, giebt in concentrirter Lösung zunächst einen weissen, aus mikroskopischen, spitzen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Das feste Salz zersetzt sich sehr schnell unter Abscheidung von metallischem Silber.

Eine ammoniakalische Lösung der Base mit salpetersaurem Silber versetzt, scheidet sofort metallisches Silber in glänzenden Blättchen ab.

Das Goldchloriddoppelsalz des Amidooxypyridin krystallisirt aus Wasser, worin es ziemlich leicht löslich, in langen, dunkelgelben, vierseitigen Prismen. Beim Erwärmen, in neutraler Lösung auch schon nach einiger Zeit in der Kälte, zersetzt sich das Salz unter Abscheidung von metallischem Gold in dünnen, goldglänzenden Häutchen.

Mit Jodwismuth-Jodkalium giebt salzsaures Amidooxypyridin sofort einen zinnoberrothen Niederschlag, bestehend aus mikroskopischen, sternförmig verfilzten Nadeln.

Auch mit Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid, Nessler'schem Reagens, Pikrinsäure oder Zinnchlorür giebt Amidooxypyridin schwer lösliche, zum Theil gut krystallisirende Doppelverbindungen. Dagegen giebt Blutlaugensalz keine Fällung.

Nachdem es gelungen war, im Amidooxypyridin eine Verbindung von einfacher und genügend aufgeklärter Zusammensetzung aus dem Oxykomazin darzustellen, wurde es möglich, der Frage nach der Rolle der drei Stickstoffatome und überhaupt nach der Constitution des Oxykomazins näher zu treten.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure werden vom Oxykomazin zunächst vier Atome Wasserstoff unter gleichzeitiger Spaltung des Moleküls aufgenommen. Das erste Produkt dieser Zersetzung ist so gut wie sicher als ein Amidooxypyridin, $C_5H_6N_2O$, erkannt worden. Es restirt dann als zweites zu erwartendes Produkt ein Körper von der Zusammensetzung C_5H_5N, d. i. Pyridin. Dieses wurde selbst nicht nachgewiesen. Es erfährt sofort bei seiner Entstehung grösstentheils weitere Reduction zu Hydropyridinen, auf deren Bildung das S. 163 erwähnte Platinsalz in Blättchen und der pyridinartige Geruch der in diesem enthaltenen freien Base hinweisen; speciell entsteht Piperidin, dessen Vorhandensein, wie oben besprochen, mehrmals wahr-

scheinlich gemacht wurde. Dass Pyridin von Zinn und Salzsäure zu Piperidin reducirt wird, ist eine bekannte Thatsache[1]; dass es in statu nascendi vielleicht eine noch weitergehende oder auch anders verlaufende Reduction erleidet, ist sehr wohl denkbar.

Theilweise scheint das Pyridin auch total zerstört zu werden unter Bildung von Ammoniak; doch kann die reichliche Entstehung dieses Körpers auch von einer theilweisen Zerstörung des Amidooxypyridins herrühren, auf welche dann auch die schlechte Ausbeute (welche selbst durch mühsame Versuche nicht wesentlich verbessert werden konnte) zurückzuführen sein dürfte.

Nach diesen Ausführungen ist für den Hauptprozess der Reduction folgende Zersetzungsgleichung gerechtfertigt:

$$C_{10}H_7N_3O + H_4 = C_5H_3N\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + C_5H_5N,$$

aus welcher sich mit Nothwendigkeit die Existenz **zweier** Pyridinkerne im Oxykomazin ergiebt.

Die weitere Herleitung der Constitution des Oxykomazins gelang durch folgende Betrachtung über die Entstehung dieses Körpers:

Seine Bildung aus komenaminsaurem Ammon wurde oben veranschaulicht durch folgende Gleichung:

$$2C_6H_8N_2O_4 = C_{10}H_7N_3O + 2CO_2 + NH_3 + 3H_2O.$$

Man kann sich diesen Vorgang dadurch einfacher denken, dass man die Abspaltung der Kohlensäure in einem besonderen Prozess erfolgen lässt, wobei aus der Komenaminsäure die Pyrokomenaminsäure (Dioxypyridin)[2] entsteht:

$$C_5H_2N\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases} = C_5H_5N\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + CO_2.$$

Dann gestaltet sich der Bildungsprozess des Oxykomazins in letzter Instanz durch Einwirkung von einem Molekül Ammoniak auf zwei Moleküle Dioxypyridin folgendermassen:

---

[1] Königs, Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1882; Ladenburg, das. 17, 156.

[2] Ost, dies. Journ. [2] 29, 66.

$$2\,C_5H_3N\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + NH_3 = C_{10}H_7N_3O + 3\,H_2O.$$ [1]

Hiernach aber ist es am einfachsten, Oxykomazin als aus zwei Molekülen Dioxypyridin bestehend zu betrachten, in denen drei Hydroxyle durch ein Stickstoffatom substituirt sind, ihm also folgende Constitutionsformel zu geben:

$$\text{Oxykomazin} = \begin{matrix}C_5\,H_3\,N-OH\\C_5\,H_3\,N=N\end{matrix}.$$ [2]

Die Reduction macht sich an diesem Körper in der Weise geltend, dass das dritte (nicht den Pyridinkernen angehörende) mit drei Affinitäten wirksame Stickstoffatom zwei Wasserstoffatome aufnimmt, damit das einwerthige Amid bildend; dadurch aber verlieren die beiden Pyridingruppen den Zusammenhalt: sie zerfallen in Amidooxypyridin und, indem der andere nun frei gewordene Pyridinkern seine zwei unbefriedigten Affinitäten mit Wasserstoff sättigt, Pyridin:

$$\begin{matrix}C_5\,H_3\,N-OH\\C_5\,H_3\,N=N\end{matrix} + H_4 = C_5H_3N\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases} + C_5H_5N.$$

Angeregt durch die Entstehung eines Amidooxypyridins aus einem Derivate der Komenaminsäure, versuchte ich, zu einem ähnlichen amidirten Pyridin auf direkterem Wege von der Mekonsäure aus zu gelangen.

Ich ging dabei von folgender Erwägung aus: Fast sämmt-

---

[1]) Nimmt man an, dass sich die Bildung des Oxypyridins aus Pyrokoman, resp. dessen hypothetischem Hydrat: $C_5H_4O_2 + 2\,H_2O = C_5H_4(OH)_4$ nach der Gleichung vollzieht:

$$\underbrace{C_5H_4(OH)_4}_{\text{Pyrokomanhydrat}} + NH_3 = C_5H_4NOH + 3\,H_2O,$$

so haben wir in der Bildung von Oxykomazin aus Dioxypyridin(-carbonsäure) und Ammoniak ein vollkommenes Analogon und eine Fortsetzung der Pyridinsynthese (vergl. dies. Journ. 1884, S. 68).

H. Ost.

[2]) Oxykomazin ist also ein Dipyridin, $C_{10}H_{10}N_2$, in welchem drei Wasserstoffatome substituirt sind durch ein Stickstoffatom, ein viertes durch ein Hydroxyl.

liche Derivate der Mekonsäure sind durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher sie beim Erhitzen mit Ammoniak stickstoffhaltige Verbindungen liefern. Nach Analogie der auf diese Weise aus Komensäure hervorgehenden Komenaminsäure konnte Amidopyromekonsäure

$$(= C_5H_2 . NH_2 . O_2 . OH \text{ oder } C_5H_5NO_3)$$

eine Amidopyrokomenaminsäure, d. i. Amidodioxypyridin

$$\left(= C_5H_2N \begin{cases} (OH)_2 \\ NH_2 \end{cases}\right) \text{ liefern.}$$

Amidopyromekonsäure wurde mit mässig concentrirtem Ammoniakwasser, in welchem sie sich so leicht löst, etwa $^1/_2$ Stunde stark gekocht, worauf die ursprüngliche Säure vollständig verschwunden war. Die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit wurde zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks zur Trockne eingedampft, der Rückstand wieder mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt und mit Platinchlorid versetzt. Die von dem in sehr geringer Menge ausfallenden Platinsalmiak abfiltrirte Lösung schied bei weiterem Eindampfen ein homogenes, noch tiefrothbraunes, mit viel Harz untermengtes Platinsalz aus. Ausserdem bildete sich dabei, obgleich die Lösung salzsauer war, an den Wandungen des Gefässes ein glänzender Platinspiegel.

Das Platinsalz wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es sehr leicht löslich, und durch Auswaschen mit Alkohol in hellrothen, vierseitigen, sehr langen Nadeln erhalten.

Die Hoffnung, in ihm das Platindoppelsalz des gesuchten Amidooxypyridin zu haben, bestätigte sich jedoch nicht. Nach Herausschaffung des Platins blieb lediglich Salmiak zurück, und es unterliegt kaum einem Zweifel, dass das Doppelsalz Ammoniumplatinchlorür = $(NH_4Cl)_2PtCl_2$ war. Es stimmen damit seine sämmtlichen Eigenschaften[1]) überein, besonders auch die schwierige Zersetzbarkeit durch Natronlauge, die erst bei Siedehitze vollständig und unter Schwarzfärbung erfolgte.

---

[1]) Gmelin-Kraut, Lehrb. d. Chem. 3, 1126 (1875).

Es gelang nicht, aus den syrupösen, viel Harz enthaltenden Mutterlaugen des Platindoppelsalzes irgend eine andere Verbindung zu isoliren; doch war darin noch ein in Prismen krystallisirender Körper mikroskopisch bemerkbar.

Die Entstehung eines Platinchlorürsalzes und des Platinspiegels weisen mit Bestimmtheit auf die Ueberführung der Amidopyromekonsäure in eine stark reducirend wirkende Verbindung hin. Dass diese wirklich ein Amidodioxypyridin ist, darüber fehlt bisher jeder sichere Anhalt, doch lassen die Eigenschaft des Amidooxypyridins, Gold und Silber metallisch abzuscheiden und die Unbeständigkeit seines Platinsalzes auch von Amidodioxypyridin ähnliche reducirende Wirkungen erwarten.

Vielleicht gelingt es, durch Vermeiden von Erhitzen das Platindoppelsalz der aus der Amidopyromekonsäure entstandenen Verbindung vor der Zersetzung durch Reduction zu behüten und so den sicher höchst interessanten Körper zu isoliren.

Destillation des Oxykomazins mit Zinkstaub.

In der Hoffnung, das dem Oxykomazin zu Grunde liegende, sauerstofffreie, hypothetische Komazin, $C_{10}H_7N$ zu erhalten, habe ich die Base mit Zinkstaub destillirt.

Je 1 Grm. Oxykomazin, mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub gut gemischt, wurde in einer schwer schmelzbaren Glasröhre unter Vorlegung einer mindestens 10 Ctm. langen Schicht reinen Zinkstaubes im langsamen Kohlensäurestrome bis zur deutlichen Rothgluth erhitzt. Als Vorlage zur Absorption der Destillationsprodukte dienten drei kleine, mit verdünnter Salzsäure beschickte Waschflaschen.

Neben einem öligen, sehr leicht von der Salzsäure gelösten Produkte entstanden grosse Massen nicht absorbirter, empyreumatischer Dämpfe.

Ich verarbeitete auf diese Weise 7 Grm. Oxykomazin. Der gesammelte Inhalt der Vorlagen wurde zunächst zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende salzsaure Salz verbreitete in der Wärme einen deutlichen, pyri-

dinartigen Geruch, der beim Uebergiessen mit Natronlauge sehr intensiv hervortrat. Es wurde in Wasser aufgenommen und mit Platinchlorid versetzt, wobei sofort ein starker, hellgelber Niederschlag ausfiel, der jedoch als Platinsalmiak erkannt wurde:

Gefunden: Pt = 44,16 %.

Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$, Pt = 43,87 %.

Die Menge des gebildeten Salmiaks im Vergleich zu der angewanden Menge Oxykomazin war aber nur unbedeutend. Ich erhielt 0,96 Grm. Platinsalmiak. (Berechnet für den Gesammtstickstoffgehalt des Oxykomazins 25,3 Grm., für ein Stickstoffatom 8,48 Platinsalmiak.)

Es geht hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit die Bildung einer anderen Verbindung als Hauptprodukt der Destillation hervor. In der That erhielt ich aus den Mutterlaugen von Platinsalmiak bei weiterem Eindampfen ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Bei der geringen Menge und bei der Unreinheit desselben musste jedoch von einer Analyse abgesehen werden, und beschränken sich meine Angaben darauf, den intensiven Pyridingeruch der freien, flüchtigen Basis zu constatiren. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass bei der Destillation auch nichtflüchtige Basen entstanden sind.

Der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials wegen konnte ich bisher diesen so schlechte Ausbeute liefernden Prozess nicht weiter verfolgen.

Oxydation des Oxykomazins mit übermangansaurem Kali.

Als ein Abkömmling des Pyridins liess Oxykomazin die Bildung von Pyridincarbonsäuren durch Behandeln mit übermangansaurem Kali erwarten.

Das sehr fein gepulverte Oxykomazin wurde, in Wasser suspendirt, mit einer die Zufuhr einer vier Atome Sauerstoff ergebenden Menge übermangansauren Kalis in der Kälte versetzt. 1 Grm. Oxykomazin erfordert so 2,2772 Grm. des Salzes; die Lösung desselben wurde tropfenweise und unter beständigem Umschütteln zugesetzt.

Die Reaction und Abscheidung von Mangansuperoxyd trat anfangs momentan, später erst nach längerem Digeriren ein. Die von dem, öfter mit Wasser ausgekochten Braunstein abfiltrirte Lösung zeigte ganz schwach alkalische Reaction und entwickelte auf Zusatz von Salzsäure eine geringe Menge Kohlensäure. Sie enthielt ausser dem gesuchten Oxydationsprodukte eine ziemliche Menge Oxalsäure und etwas unzersetztes Oxykomazin.

Um dies letztere zu entfernen und wiederzugewinnen, wurde die mit etwas kohlensaurem Natron stark alkalisch gemachte Flüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure zur Trockne eingedampft. Beim Wiederauflösen des Rückstandes in Wasser blieb das Oxykomazin zurück.

Die davon abfiltrirte Lösung wurde nun zur Entfernung der Oxalsäure mit Essigsäure angesäuert und dann solange mit essigsaurem Kalk versetzt, bis sich in einer filtrirten Probe eben Kalk nachweisen liess.

Aus der vom oxalsaurem Kalk abfiltrirten Lösung wurde nun auf Zusatz von essigsaurem Kupfer ein schmutzig apfelgrünes, amorphes und in Wasser ganz unlösliches Kupfersalz abgeschieden.

Der Niederschlag wurde abfiltrirt und lange Zeit mit heissem Wasser ausgewaschen, dann in Wasser suspendirt und unter starkem Sieden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die vom abgeschiedenen Schwefelkupfer filtrirte, sauer reagirende Lösung hinterliess beim Eindampfen die freie, noch ziemlich unreine

Komazinsäure.

Es gelang nicht, diese Säure selbst oder irgend eines ihrer Salze in einer krystallisirten Form zu erhalten, weshalb von einer vollständigen Analyse Abstand genommen werden musste. Doch scheint mir die Verbindung Interesse genug zu bieten, um eine kurze Beschreibung derselben folgen zu lassen.

Die Komazinsäure ist ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich. Aus einer heiss gesättigten Lösung scheidet sie sich beim Erkalten amorph in hellbraunen

Flocken ab, die unter dem Mikroskop eine blasige Structur zeigen; beim langsamen Verdunsten des Wassers bleibt die Komazinsäure als gelbrothe, spröde, schellackartige Masse zurück.

Fast in jedem Verhältniss wird sie auch von kaltem Wasser bei Gegenwart einer Spur Salzsäure gelöst; doch geht sie mit Säuren keine beständigen Verbindungen ein. In Alkohol ist die Säure sehr schwer löslich.

Die Metallsalze der Komazinsäure sind fast sämmtlich durch ihre äusserst geringe Löslichkeit in Wasser, wie auch durch ihre amorphe Structur ausgezeichnet.

Das komazinsaure Kupfer fällt durch Versetzen einer Lösung der Säure mit essigsaurem Kupfer in hellgrünen, völlig amorphen Flocken aus, welche selbst von heissem Wasser kaum gelöst werden; etwas mehr wird das Salz von heisser Essigsäure gelöst, doch scheidet es sich beim Erkalten der Lösung wieder in derselben amorphen Modification ab, wie sie durch Fällung erhalten wird.

Von dem mittelst dieser Eigenschaft wenigstens einigermassen rein erhaltenen Kupfersalze wurde eine Wasser- und eine Kupferbestimmung ausgeführt.

I. 0,0962 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,0215 Grm. CuO = 0,0172 Grm. Cu, das sind 17,89 % Cu.

II. 0,1337 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,0373 Grm. Wasser, das sind 27,89 % aq.

Das Bleisalz ist ebenfalls durch seine völlige Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet.

Etwas löslich in heissem Wasser ist das Silbersalz; sehr leicht wird dieses von Salpetersäure oder Ammoniak gelöst. Es ist lichtbeständig.

Das Kalksalz ist schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Essigsäure.

Sehr leicht wird das Kalisalz von Wasser aufgenommen, äusserst wenig von Alkohol, so dass es durch Alkohol aus seiner wässrigen Lösung gefällt wird.

Von Ammoniak wird Komazinsäure sehr leicht gelöst; nach dem Eindampfen der Lösung bleibt jedoch eine in Wasser unlösliche Verbindung zurück.

Nach den beschriebenen Eigenschaften zeigt die Komazinsäure einge Aehnlichkeit mit der Isocinchomeronsäure, so z. B. das Löslichkeitsverhältniss in reinem salzsäurehaltigem Wasser. die Schwerlöslichkeit des Kupfersalzes u. s. w.

Ob ein Zusammenhang in der Constitution beider Verbindungen besteht, und ob die Komazinsäure überhaupt eine Pyridincarbonsäure ist, bleibt durch weitere Untersuchungen zu ermitteln.

Leipzig, im Mai 1885.

Beiträge zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Komensäure;

von

E. Mennel.

In einer vorläufigen Mittheilung hat Ost[1]) kurz angeführt, dass Aethylamin und Anilin sowohl auf Komansäure wie auf Komensäure leicht einwirken unter Bildung äthylirter resp. phenylirter stickstoffhaltiger Derivate. Diese wurden einstweilen als Oxy- resp. Dioxycarbonsäuren eines Aethylpyridins und Phenylpyridins angesehen, da Ost schon früher[2]) für die Oxypicolinsäure, welche aus Komansäure noch leichter hervorgeht als Komenaminsäure aus Komensäure, nachgewiesen hatte, dass derselben wegen ihrer Entstehung aus Chlorpicolinsäure die Constitution $C_4H_3N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$ zukommt.

Nun hat das Studium der aus Komensäure und Aethylamin entstehenden Aethylkomenaminsäure ergeben, dass sich daraus sowohl durch Oxydation wie durch Reduction leicht Aethylamin abspalten lässt, wie auch von Pechmann[3]) ein-

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 378.
[2]) Das. [2] 27, 291 u. 29, 64.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1885, S. 318.

leichte Eliminirung von Methylamin bei seinen Cumalinsäurederivaten beobachtet hat. Diese Beobachtungen enthalten Widersprüche, zu deren Lösung im Folgenden einige Beiträge geliefert werden sollen.

Einwirkung von Anilin auf Komensäure.

Phenylkomenaminsäure, $C_{12}H_9NO_4 + H_2O$.

Komensäure (1 Mol.) wurde in viel Wasser gelöst mit 1 Mol. Anilin 2 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Der Retorteninhalt färbt sich dunkel und scheidet wenig Harz ab. Die von demselben durch Filtriren getrennte Flüssigkeit wird längere Zeit mit Thierkohle behandelt. Nach dem Einengen der Lösung erhält man braun gefärbte Krystalle, die sich durch öfteres Umkrystallisiren reinigen lassen.

Die neue Verbindung bildet farblose, schön ausgebildete Tetraëder, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid dieselbe violette Färbung wie Komenaminsäure.

Der Analyse nach ist der Körper eine Phenylkomenaminsäure, die mit 1 Mol. Wasser krystallisirt.

Ueber Schwefelsäure verliert die Substanz nichts an Gewicht.

1) 0,5945 Grm. Substanz ergaben nach längerem Erhitzen auf 100° einen Verlust von 0,044.

2) 0,271 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,117 Grm. H_2O, entsprechend 0,013 Grm. H und 0,5715 Grm. CO_2 (0,1559 Grm. C).

3) 0,2828 Grm. Subst. gaben bei 15° u. 755 Mm. Bar. 16,5 Ccm. N.

Berechnet für $C_{12}H_9NO_4$ + 1aq.			Gefunden.
C_{12} =	144 =	57,83 %	57,53 %
H_9 =	9 =	4,42 „	4,79 „
N =	14 =	6,66 „	6,72 „
O_4 =	64		—
H_2O =	18 =	7,23 „	7,40 „

Da die Ausbeute bei dieser Reaction aber immer nur eine sehr geringe ist, (bei Anwendung von mehr Anilin verschlechtert sie sich noch bedeutend), so wurde nicht diese Säure weiter untersucht, sondern die entsprechende Aethylverbindung.

Einwirkung von Aethylamin auf Komensäure.

Aethylkomenaminsäure, $C_8H_9NO_4 + 2H_2O$.

1 Mol. Komensäure mit 1 Mol. Aethylamin (33,3% Lösung) wurde mit Wasser verdünnt in Röhren oder gut verschlossenen Flaschen 3—4 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach Beendigung der Reaction ist der Inhalt ganz dunkel gefärbt. Derselbe wird mit viel Wasser verdünnt und längere Zeit mit Bleioxyd gekocht um noch unverändertes Aethylamin zu verjagen. Die heiss filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten ein Bleisalz ab, welches im reinen Zustande kleine farblose Nädelchen bildet. Dasselbe wurde in wenig heissem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Eindampfen die Aethylkomenaminsäure ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zuhilfenahme von eisenfreier Thierkohle erhält man sie in ziemlich grossen farblosen Prismen.

Die Analyse ergab:

1) 1,1855 Grm. Subst. verloren über SO_4H_2 0,193 Grm. an Gewicht.

2) 0,5905 Grm. Subst. verloren bei 100° 0,097 Grm. an Gewicht.

3) 0,462 Grm. trockne Subst. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2124 Grm. H_2O und 0,8855 Grm. CO_2, entspreeh. 0,0236 Grm. H u. 0,2415 Grm. C.

4) 0,2975 Grm. Subst. gaben bei 12° u. 747 Mm. Bar. 19,5 Ccm. N.

Berechnet für $C_8H_9NO_4 + 2aq$.			Gefunden.	
C_8	= 96	= 52,45 %	52,49 %	
H_9	= 9	= 4,92 „	5,10 „	
N	= 14	= 7,65 „	7,63 „	
O_4	= 64		—	
$2H_2O$	= 36	= 16,43 „	1) 16,24	2) 16,42

Das oben erwähnte Bleisalz wurde ebenfalls analysirt. Es ist nach der Formel $C_8H_7NO_4Pb + 2aq$ zusammengesetzt.

1) 0,9335 Grm. verloren über SO_4H_2 0,0785 Grm. an Gewicht.

2) 0,566 Grm. Subst. gaben 0,44 Grm. SO_4Pb, entspr. 0,3 % Pb.

Berechnet.		Gefunden.
H_2O	= 8,49 %	8,40 %
Pb	= 53,35 „	53,00 „

Die Aethylkomenaminsäure verwittert beim längeren Liegen an der Luft. Gegen 210° schmilzt sie unter starker

Gasentwickelung. Ihre wässerige Lösung giebt ebenso wie die Phenylverbindung die charakteristische violette Färbung mit Eisenchlorid. Mit salpetersaurem Silber, Chlorbarium und essigsaurem Blei giebt sie keine Niederschläge. Fügt man zu der mit Silbernitrat versetzten Lösung einen Tropfen Ammoniak, so entsteht ein gelber Niederschlag, der nach wenigen Augenblicken unter Zersetzung schwarz wird.

Behandelt man Komensäure auf die angegebene Weise mit 2 und 3 Mol. Aethylamin, so erhält man auch nur Aethylkomenaminsäure. Dieselbe Substanz ensteht auch aus Mekonsäure mit Aethylamin.

0,352 Grm. Subst. verloren über SO_4H_2 0,058 Grm. an Gewicht, entsprech. 16,47 % H_2O.

0,282 Grm. Subst. gaben 0,134 Grm. H_2O = 0,014 Grm. H und 0,549 Grm. CO_2 = 0,148 Grm. C, also 4,96 % H und 52,48 % C.

Zuweilen erhielt ich bei der Darstellung der Aethylkomenaminsäure neben den Prismen auch sternförmig gruppirte Nadeln. Dieselben geben über Schwefelsäure ihr Krystallwasser sehr langsam ab, sonst sind aber die Reactionen die gleichen. Da auch das Schmelzen unter Gasentwickelung bei einer nur 10° niedrigeren Temperatur eintritt, so mag die Verschiedenheit nur auf einer Verunreinigung beruhen, umsomehr, als die getrockneten Nadeln röthlich gefärbt erscheinen, ausserdem ein Theil derselben beim Umkrystallisiren immer in die gewöhnlichen Prismen übergeht.

Aether der Aethylkomenaminsäure.

Aethylkomenaminsäure wurde in Alkohol suspendirt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade Salzsäure eingeleitet. Die erhaltene Lösung schied nach dem Erkalten den salzsauren Aether ab. Die Mutterlaugen liefern nach dem Einengen noch mehr davon. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er kleine zu kugeligen Aggregaten vereinigte farblose Nädelchen.

Seine Zusammensetzung ist $(C_{10}H_{13}NO_4)_2$ HCl, wie 2 Chlorbestimmungen ergaben.

Ueber Schwefelsäure verliert die Substanz nichts an Gewicht. Bei 100° nimmt dasselbe beständig ab, jedenfalls in Folge stattfindender Zersetzung.

1) 0,496 Grm. Substanz gaben 0,15 Grm. AgCl, entsprech. 0,0371 Grm. Cl.

2) 0,279 Grm. Subst. gaben 0,089 Grm. AgCl, entsprech. 0,022 Grm. Cl.

Berechnet	Gefunden.	
für $(C_{10}H_{13}NO_4)_2HCl$.	1.	2.
Cl = 7,74 %	7,48	7,89

Der salzsaure Aether ist in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Chlorbarium allein keinen Niederschlag. Auf Zusatz von Ammoniak gesteht die ganze Masse zu einem dicken gelben Brei, der aus langen, haarfeinen verfilzten Nadeln besteht. Nach einiger Zeit geht dieser Niederschlag unter Zersetzung wieder in Lösung.

Die gelben Nadeln verlieren weder an der Luft noch über Schwefelsäure an Gewicht. Eine Barytbestimmung ergab folgende Werthe:

1) 0,17 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,067 Grm. SO_4Ba = 0,039 Grm. Ba.

2) 0,2225 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,091 Grm. SO_4Ba, entsprech. 0,054 Grm. Ba.

Berechnet	Gefunden.
für $(C_{10}H_{12}NO_4)_2Ba + 1$ aq.	
Ba = 23,10 %	1) 23,17 %
für $(C_{10}H_{12}NO_4)_2Ba$.	
Ba = 24,5 %	2) 24,3 %

Bei 100° ist das Salz jedoch sehr leicht zersetzlich, weshalb verschiedene Wasserbestimmungen keine passenden Werthe ergaben.

Die alkoholische Lösung des salzsauren Aethers wurde mit Natronlauge vorsichtig versetzt und von etwas ausgeschiedenem Chlornatrium abfiltrirt. Aus dem Filtrat schied sich beim Verdunsten der Aether ab. Aus Wasser umkrystallisirt bildet er farblose Nadeln, die bei 114°—115° schmelzen.

1) 0,3955 Grm. Subst. verloren über SO_4H_2 0,031 Grm. an Gewicht.

2) 0,428 Grm. gaben 0,8872 Grm. CO_2 u. 0,234 Grm. H_2O (0,242 Grm. C u. 0,026 Grm. H).

Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_4 + 1aq$.		Gefunden. 1.	2.
C =	56,87 %	—	56,74
H =	6,16 „	—	6,30
H_2O =	7,86 „	7,87	—

Versucht man den Aether in wässeriger Lösung aus seinem salzsauren Salze abzuscheiden, so zersetzt er sich meist unter Bildung der Säure, wie der Schmelzpunkt von 210° anzeigt.

Es wurde versucht, den Aethylkomenaminsäureäther oder eine isomere Verbindung aus dem Silber- oder Bleisalz der Säure darzustellen, oder noch ein drittes Aethyl mit Hilfe der Salze des Aethers einzuführen. Es gelang dies aber weder aus dem Silber-, Blei- noch Kalisalz der Säure selbst, als auch ihres Aethers. Immer wurden durch Jodäthyl nur unkrystallisirbare Massen erhalten.

Dagegen gelang es leicht, eine Acetylverbindung darzustellen.

Monoacetyläthylpyromekonaminsäure.

Aethylkomenaminsäure wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre während vier Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten war Alles in Lösung gegangen und die Flüssigkeit dunkel gefärbt. Beim Oeffnen des Rohres entwich viel Kohlensäure, was darauf schliessen liess, dass ein Derivat der Pyromekonsäure entstanden war.

Die mit Wasser verdünnte Lösung gab mit Eisenchlorid keine Färbung mehr, doch erschien dieselbe nach längerem Stehen, oder rascher beim Erhitzen, durch Zersetzung der Verbindung.

Das unangegriffene Acetyloxyd wurde verdampft, die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und abgepresst und aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Nach dem Erkalten schieden sich schöne, farblose, prismatische Krystalle ab.

Da die Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Mono- und Diacetylverbindung so nahe liegen, dass durch die Analyse kaum Aufschluss zu erwarten war, so

wurde nur die Stickstoffbestimmung ausgeführt, welche folgendes Resultat ergab:

0,3305 Grm. getrocknete Subst. gaben 23 Ccm. bei 19° und 752 Mm. Bar., entsprech. 0,026 Grm. N.

Berechnet für die Monoacetylverbindung.	Gefunden.
N = 7,73 %	7,87 %

Die Substanz schmilzt im Röhrchen bei 140°. An der Luft und über SO_4H_2 verlieren die Krystalle nichts an Gewicht. Im Uhrglase auf 80° erwärmt, erweichen sie, wobei Krystallisationsbenzol fortgeht.

1) 0,700 Grm. Substanz verloren 0,215 Grm. bei 80°.
2) 0,453 „ „ „ 0,138 „ „ 80°.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_3 + C_6H_6$.	Gefunden. 1.	2.
C_6H_6 = 30,1 %	30,7	30,4

Aethylpyromekonaminsäure.

Um das Acetyl zu eliminiren, wurde die Verbindung einige Zeit mit Wasser gekocht, darauf auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Es blieb ein dunkel gefärbter Rückstand, der längere Zeit mit siedendem Benzol behandelt wurde. Das Filtrat setzte nach dem Erkalten einen in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper ab, dessen Schmelzpunkt bei 166° liegt.

Zur Analyse wurde die Substanz über SO_4H_2 gestellt, wobei sie nichts an Gewicht verlor.

0,2014 Grm. Subst. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1215 Grm. H_2O und 0,4465 Grm. CO_2 = 0,0135 Grm. H und 0,1218 Grm. C.

Berechnet für $C_7H_9NO_3$.	Gefunden.
C = 60,43 %	60,47 %
H = 6,48 „	6,70 „

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol.

Silbernitrat giebt mit der wässrigen Lösung einen Niederschlag. Ein Tropfen Ammoniak bringt aber sofort unter Zersetzung eine dunkle Fällung hervor. Essigsaures Blei und Chlorbarium fällen die Lösung auch bei Zusatz von

Ammoniak nicht. Kupfersulfat giebt in neutraler Lösung einen gelbgrünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Eisenchlorid giebt die für die Stickstoffderivate der Komensäure charakteristische Färbung. Durch Sublimatlösung fällt sofort ein weisses Salz aus, das in heissem Wasser gelöst, sich beim Erkalten in schönen farblosen, flachen Nadeln abscheidet.

Erhitzt man freie Aethylkomenaminsäure im Oelbade auf 210°, so schmilzt sie unter starker Kohlensäureentwickelung. Nach dem Erkalten ist die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Sie wurde ebenfalls aus siedendem Benzol umkrystallisirt und schied sich daraus in farblosen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt: 166°, sowie alle Reactionen liessen sie mit Leichtigkeit als identisch mit dem aus der Acetylverbindung erhaltenen Körper erkennen, weshalb von einer Analyse Abstand genommen wurde.

In der Hoffnung, vielleicht Aufschluss zu erhalten, ob das Aethyl ein Hydroxylwasserstoffatom vertreten habe, also eine Aethoxylverbindung entstanden sei, wurde die Einwirkung von conc. HCl bei höheren Temperaturen studirt.

Einwirkung von conc. Salzsäure auf Aethylpyromekonaminsäure.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass bei 180° noch gar keine Einwirkung stattfindet, wurde die Temperatur während drei Stunden bei 240° erhalten. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich gar kein Druck. Der Inhalt war wasserklar. Auf dem Wasserbade eingedampft, hinterliess er eine weisse, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Zuerst erscheint die Flüssigkeit nur milchig getrübt, scheidet aber nach kurzem Stehen schöne, seideglänzende Nadeln ab. Dieselben fangen bei 190° zu schmelzen an und sind bei 195° vollständig flüssig. An der Luft und über SO_4H_2 verlieren sie nichts an Gewicht, ebensowenig bei 100°.

0,377 Grm. Subst. gaben 0,307 Grm. AgCl, entspr. 0,076 Grm. Cl.

Berechn. für $C_7H_9NO_2 . HCl$.	Gefunden.
Cl = 20,2 %	20,2 %

Als Gegenversuch wurde direct das salzsaure Salz der Aethylpyromekonaminsäure dargestellt, welches sich in allen Stücken als identisch mit der im Rohre bei 240° erhaltenen Verbindung erwies.

Salzsäure zersetzt also die Aethylpyromekonaminsäure bei 240° noch nicht, was doch wahrscheinlich der Fall wäre, wenn eine Aethoxylverbindung vorläge.

Oxydation der Aethylpyromekonaminsäure.

Diese Versuche wurden in der Voraussetzung unternommen, dass, wenn das Aethyl an Kohlenstoff gebunden ist, ähnlich wie z. B. bei Aethylpyridin, dasselbe durch Oxydation in Carboxyl übergehen müsse, und man auf diese Weise zu einer der Komenaminsäure isomeren Säure gelangen würde. Es ergaben sich aber dabei ganz andere Resultate.

Zu einer verdünnten wässrigen Lösung von Aethylkomenaminsäure wurde die berechnete Menge übermangansaures Kali, ebenfalls in Wasser gelöst, langsam gefügt. Jeder Tropfen wurde sofort entfärbt, während deutlich der Geruch nach Aethylamin oder Ammoniak (und ganz schwach nach Carbylamin) auftrat. Nachdem der Braunstein sich abgeschieden, konnte aus dem Filtrat nur Oxalsäure gewonnen werden. Bei Anwendung von weniger Permanganat wurde neben Oxalsäure unveränderte Aethylkomenaminsäure zurückerhalten. Denselben Erfolg hatte die Oxydation auch, als die Säure in überschüssiger Natronlauge gelöst zur Anwendung kam.

Um das entweichende Gas bestimmen zu können, wurde der wässrigen Lösung der Säure vor der Oxydation ziemlich viel Salzsäure zugesetzt, so dass die frei werdende Base sofort gebunden wurde.

Nach beendigter Operation wurde das Filtrat mit Natronlauge destillirt und das Uebergehende in Salzsäure aufgefangen. Dieselbe hinterliess nach dem Eindampfen im Wasserbade eine weisse Krystallmasse, die in Alkohol löslich war und alle Reactionen des salzsauren Aethylamins zeigte: Geruch der mit Natron frei gemachten Base, Carbylamin-

geruch durch Chloroform und Kalilauge. Mit Platinchlorid entstand ein Doppelsalz, dessen Platingehalt genau für Aethylamin passte.

0,219 Grm. Platinsalz hinterliessen beim Glühen 0,086 Grm. Pt.

Berechnet für $PtCl_4.(NH_2.C_2H_5HCl)_2$.	Gefunden.
Pt = 39,2 %	39,27 %

Es wird demnach bei der Oxydation der Aethylkomenaminsäure Aethylamin abgespalten.

Dieses Ergebniss musste es wahrscheinlich machen, dass auch, wie dies von v. Pechmann[1]) für seine Cumalinderivate nachgewiesen wurde, durch Natriumamalgam ebenfalls Aethylamin abgespalten werden könne. Ein mit der Aethylpyromekonaminsäure angestellter Versuch täuschte auch diese Erwartung nicht.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Aethylpyromekonaminsäure.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von Aethylpyromekonaminsäure 4procent. Natriumamalgam, so entweicht Wasserstoff, ohne dass die geringste Spur von Aethylamin auftritt. Dagegen macht sich der ammoniakalische Geruch beim Sieden bald bemerkbar. Die zum Auffangen der entweichenden Base vorgelegte Salzsäure hinterliess beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine krystallinische Masse, welche sich als salzsaures Aethylamin erwies. Chloroform und Kalilauge gaben den charakteristischen Geruch nach Carbylamin, Platinchlorid lieferte mit der Lösung Krystalle. welche mit einer aus salzsaurem Aethylamin bereiteten Probe vollständig übereinstimmten. Der geringen Menge wegen musste hier die Platinbestimmung unterlassen werden. Trotzdem unterliegt auch hier die Entwickelung von Aethylamin keinem Zweifel.

Verschiedene Versuche, Aethylkomenaminsäure oder eine ihr isomere Verbindung aus Komenaminsäure selbst darzustellen, misslangen leider sämmtlich.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1885, S. 318.

Ebenso gaben auch die Versuche über die Einwirkung von secundären, tertiären und Ammoniumbasen auf Komensäure nur negative Resultate. In den Bereich der Untersuchung wurden Diäthylamin, Dimethylanilin und Tetraäthylammoniumoxydhydrat gezogen. Alle ergaben aber trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen nur schmierige Produkte, aus denen keine krystallinischen Körper gewonnen werden konnten. Nur in einigen Fällen wurde ein Theil des Ausgangsmaterials zurückgewonnen.

Diese Versuche beweisen, dass die aus Mekonsäure (resp. Chelidonsäure) entstehenden stickstoffhaltigen Derivate ebenso constituirt sind, wie v. Pechmann's Cumalinsäureabkömmlinge, und zwar sprechen sie für die von Ost[1]) verworfene, später von v. Pechmann aufgenommene Annahme, jene Abkömmlinge seien als Derivate eines Pyridons, $C_5H_4O.NH$, zu betrachten, die Aethylkomenaminsäure speciell als $C_5H_3O\left\{\begin{matrix}N.C_2H_5\\COOH\end{matrix}\right.$, weil sich das Aethyl nicht mit Salzsäure als Chloräthyl, wohl aber durch Natriumamalgam oder MnO_4K als Aethylamin abspalten lässt. Indessen ist das entgegenstehende Argument Ost's dadurch nicht widerlegt, und es wird vorläufig zur Annahme von Umlagerungen gegriffen werden müssen, um uns diese verschiedenen Reactionen begreiflich zu machen.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, Juli 1885.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 58.

Ueber das Verhalten des Cyansilbers zum Schwefelchlorür;

von

R. Schneider.

Vor längerer Zeit habe ich in Pogg. Annalen Bd. 129 S. 634 eine kurze vorläufige Notiz über Schwefelcyan und Selencyan veröffentlicht. Etwas später (Januar 1868) habe ich in einer Mittheilung an die hiesige Academie der Wissenschaften einige nähere, das Schwefelcyan betreffende Angaben folgen lassen.[1])

Seitdem bin ich — oft freilich erst nach längeren Unterbrechungen — wiederholt zu diesem Gegenstande zurückgekehrt, ohne ihn indess in allen Richtungen verfolgen und erschöpfend behandeln zu können. Da ich nun nicht die Absicht habe, mich weiter damit zu beschäftigen, so theile ich an der Hand der mir vorliegenden älteren und neueren Aufzeichnungen die bisher gewonnenen Resultate mit, die weitere Durchforschung dieses interessanten Versuchsfeldes Anderen überlassend.

Werden in eine Auflösung von 1 Theil Schwefelchlorür (Siedep. 139°) in der 10—12fachen Menge trockenen Schwefelkohlenstoffs 2 Theile völlig trocknes Cyansilber eingetragen, so findet nach kurzer Zeit Einwirkung statt und zwar unter beträchtlicher Erwärmung, die, wenn man nicht das Gefäss — am besten einen etwas langhalsigen Stehkolben — äusserlich stark abkühlt, sich leicht bis zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs steigert. Dabei verliert die Flüssigkeit allmählich die durch das Schwefelchlorür ihr ertheilte lichtgelbe Farbe, zugleich verschwindet der Geruch dieses letzteren und es macht sich anstatt dessen ein stechend riechender, die Augen zu Thränen reizender Dampf bemerkbar.

---

[1]) Berichte d. Königl. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1868, S. 31.

Nach beendigter Einwirkung und während des Erkaltens der Flüssigkeit scheiden sich aus dieser zahlreiche farblose, lebhaft glänzende Krystallblättchen aus. Um diese für sich zu gewinnen und von dem unlöslichen Rückstande (der, wie weiter unten gezeigt werden wird, wesentlich aus Chlorsilber besteht) zu trennen, erwärmt man den Inhalt des Kolbens vorsichtig auf 25°—30° und filtrirt schnell über ein getrocknetes Filter unter Anwendung eines nach Plantamour's Princip construirten Wasserbadtrichters. Der unlösliche Rückstand im Kolben wird noch ein- oder ein paarmal mit einer kleineren Menge mässig erwärmten Schwefelkohlenstoffs behandelt, um ihm den grössten Theil der löslichen Substanz zu entziehen.

Aus dem Filtrat scheiden sich nun während des Erkaltens schnell jene farblosen glänzenden Krystallblätter wieder aus, — in besonders reichlicher Menge dann, wenn man das Gefäss durch Einstellen in Schnee oder in ein Frostgemisch von aussen stark abkühlt. Man giesst, wenn keine weitere Ausscheidung mehr stattfindet, die Flüssigkeit von der Krystallmasse ab und presst diese schnell zwischen starken Lagen von ganz trockenem Fliesspapier ab, bis sie völlig trocken erscheint. Man erhält auf diese Weise eine anfangs vollkommen farblose, prachtvoll atlasglänzende Krystallmasse, die einen äusserst stechend riechenden, die Augen heftig zu Thränen reizenden Dampf ausstösst.

Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit — die im Folgenden der Kürze wegen als „Mutterlauge" bezeichnet werden soll — trocknet beim freiwilligen Verdunsten über Natronkalk zu einer dunkelgelben, festen, leicht zerreiblichen Masse ein. Von dieser wird weiter unten ausführlicher die Rede sein. Zunächst aber sollen der unlösliche Rückstand im Kolben und der farblose Krystallanschuss eingehend besprochen werden.

I. Unlöslicher Rückstand.

Derselbe erscheint unmittelbar nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff als ein rein weisses, grobkörniges, zu kleinen Klümpchen zusammengeballtes Pulver: dies aber

nimmt sehr bald, auch wenn es bei Luftabschluss aufbewahrt wird, eine lichtgelbe, allmählich eine citronengelbe Farbe an. Die gelbgewordene Masse stellt sich unter dem Mikroskop als ein durchaus gleichmässiges, vollkommen amorphes Pulver dar. Sie behält bei Lichtabschluss ihre gelbe Farbe unverändert bei, im Lichte dagegen färbt sie sich nach Art des Chlorsilbers allmählich dunkelblaugrau.

Die Analyse hat ergeben, dass dieses Pulver der Hauptsache nach aus Chlorsilber besteht, dem eine verhältnissmässig geringe Menge schwefelhaltiger organischer Substanz auf das Innigste beigemengt ist.

Die Ergebnisse der Analyse waren folgende:

1) 1,026 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter zersetzt, 0,744 Grm. Silber und 0,113 Grm. schwefelsauren Baryt.

2) 0,848 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,814 Grm. Chlorsilber.

3) 2,10 Grm. gaben, mit Kupferoxyd (und vorgelegtem Kupfer) verbrannt, 0,069 Grm. Kohlensäure.[1])

Diesen Versuchszahlen entsprechen in Procenten folgende Werthe:

72,51	Proc.	Silber
23,75	„	Chlor
1,51	„	Schwefel
0,90	„	Kohlenstoff
98,67	Proc.	

Wie man sieht, stehen die für den Silber- und Chlorgehalt gefundenen Zahlen fast genau im Verhältniss der Atomgewichte beider Elemente, denn

$$108:35,5 = 72,51:23,83;$$

[1]) Es verdient bemerkt zu werden, dass bei dem Versuch, den Stickstoffgehalt dieser Substanz durch Verbrennen derselben mit Natronkalk zu bestimmen, keine Spur Ammoniak erhalten wurde. Es erklärt sich dies wohl daraus, dass das Chlorsilber sich mit dem Natron des Natronkalk zunächst in Chlornatrium und Silberoxyd umsetzt und dass letzteres in der Hitze Sauerstoff entwickelt, der, indem er den vorhandenen Wasserstoff verbrennt, die Bildung des Ammoniaks verhindert.

dem zu 1,5 Proc. gefundenen Schwefelgehalte aber entsprechen, wie aus dem weiter unten Mitgetheilten sich ergeben wird, etwa 3—3,5 Proc. schwefelhaltiger organischer Substanz. Diese Menge ist im Vergleich zu der des gefundenen Chlorsilbers (96,26 Proc.) zu klein, als dass man auf eine Verbindung nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen erkennen könnte. Ich bin daher geneigt, diese organische Substanz als eine unwesentliche Beimengung des Chlorsilbers zu betrachten, — eine Beimengung, die wahrscheinlich noch weit geringer gewesen sein würde, wenn das Auswaschen des Reaktions-Rückstandes mit Schwefelkohlenstoff bis zur völligen Erschöpfung an löslicher Substanz fortgesetzt worden wäre, was indess vermieden wurde, um das Filtrat nicht bis zu einem unbequemen Volumen anwachsen zu lassen.

Das Verhalten des Rückstandes ist denn auch wesentlich das des Chlorsilbers, nur etwas modificirt durch die Gegenwart eben jener kleinen Menge schwefelhaltiger organischer Substanz. Beim Erhitzen schmilzt die Masse, nachdem sie eine Spur eines gelben Dampfes ausgestossen und sich vorübergehend hellbraun gefärbt hat; das geschmolzene Chlorsilber enthält aber ein wenig Schwefelsilber beigemengt. — Bei der Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure giebt sie einen grauen Rückstand von schwammigem Silber, dem wenig Schwefelsilber beigemengt ist und neben dem sich entwickelnden Wasserstoff tritt Schwefelwasserstoff in geringer Menge auf. — Concentrirte Schwefelsäure entzieht der Masse unter Hinterlassung von rein weissem Chlorsilber die organische Substanz; die Lösung der letzteren in Schwefelsäure lässt bei der Verdünnung mit Wasser ein hellgelbes flockiges Pulver fallen.

Da demnach der unlösliche Rückstand wesentlich aus Chlorsilber besteht und da folglich bei der Einwirkung des Schwefelchlorürs auf Cyansilber das Chlor vollständig auf das Silber übergeht, so konnte mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass gleichzeitig auch der Schwefel ebenso vollständig auf das Cyan übertragen werde.

dass also ein einfacher Austausch stattfinde im Sinne der Zeichen:

$$2(AgCN) + S_2Cl_2 = 2AgCl + C_2N_2S_2.$$

Gesetzt, der Process verliefe wirklich mit voller Glätte in dieser Richtung, so müsste neben Chlorsilber eine Verbindung von Cyan und Schwefel entstehen, die sich als Zweifach-Schwefelcyan oder Cyandisulfid bezeichnen liesse, und deren Zusammensetzung die des von Berzelius angenommenen Radicals Rhodan sein würde.

II. Farbloser Krystallanschuss.

Die aus Schwefelkohlenstoff angeschossene Krystallmasse ist also unmittelbar nach dem Trocknen und Abpressen zwischen Fliesspapier vollkommen farblos, besitzt ausgezeichneten Atlasglanz und einen penetranten Geruch, der gleichzeitig an den der Blausäure und den der schwefligen Säure, entfernt auch an den des Jodcyans, erinnert. Sie gewährt — wenigstens für das unbewaffnete Auge — den Anblick einer völlig homogenen Substanz. Sie ist in hohem Grade veränderlich: fast unmittelbar nach ihrer Darstellung fängt sie an sich lichtgelb zu färben, wird dann vorübergehend citronengelb, zuletzt dunkel pomeranzengelb und sie erfährt diese Veränderung selbst dann, wenn sie in zugeschmolzenen Glasröhren und gegen das Licht geschützt aufbewahrt wird. Bemerkenswerth ist, dass sie auch nach dem Gelbwerden noch längere Zeit fast ebenso penetrant riecht, wie im ursprünglichen (farblosen) Zustande.

Bei der Behandlung mit kaltem Wasser giebt die farblose Krystallmasse unter theilweiser Lösung eine weissgetrübte Flüssigkeit, aus der sich beim Erwärmen eine dunkelgelbe körnige Substanz ausscheidet. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine starke Rhodanreaction. — Auch bei der Behandlung mit absolutem Alkohol liefert die farblose Krystallmasse eine durch Schwefelausscheidung weissgetrübte Flüssigkeit. In Aether löst sie sich anfangs klar und farblos auf, bald indess fängt auch diese Lösung an, sich durch Schwefelausscheidung schwach zu trüben.

Wird die frisch bereitete, noch nicht gelb gewordene Krystallmasse im trockenen Glasrohr erwärmt, so zeigt sich schon bei sehr mässiger Temperatur eine vom Auftreten eines gelben Dampfes begleitete Fulminationserscheinung; zugleich bekleiden sich die kälteren Theile der Gefässwand mit zarten farblosen Krystallblättern, während der Rückstand eine intensiv pomeranzengelbe Farbe annimmt. Auch nachdem die Krystallmasse einige Tage im dicht verschlossenen Gefässe aufbewahrt worden und gleichmässig gelb geworden ist, zeigt sie bei mässigem Erwärmen noch dasselbe Verhalten, nur verläuft die Fulmination in diesem Falle etwas träger. Dagegen wird beim Erwärmen der längere Zeit (etwa 2—3 Wochen) im dicht verschlossenen Gefässe aufbewahrten Krystallmasse eine Fulminationserscheinung nicht mehr beobachtet: die erwärmte Substanz giebt in diesem Falle einfach jenes aus farblosen Krystallblättchen bestehende Sublimat unter Hinterlassung eines dunkel pomeranzengelben krystallinisch-blättrigen Pulvers, das selbst beim Erhitzen auf 100° eine bemerkenswerthe Veränderung nicht mehr erleidet.

Die mit der hier beschriebenen Krystallmasse (und zwar mit Präparaten von verschiedenen Bereitungen) angestellten Analysen haben Folgendes ergeben:

I. Bereitung.

1) 0,140 Grm., mit Kalihydrat und Salpeter im Silbertiegel geschmolzen, gaben 0,530 Grm. schwefelsauren Baryt.

2) 0,179 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 0,147 Grm. Kohlensäure (u. 0,009 Grm. Wasser).[1]

---

[1] Es würde nicht gerechtfertigt erscheinen, wenn man aus den bei dieser (und mehreren der später aufzuzählenden) Verbrennungen erhaltenen kleinen Wassermengen den Schluss ziehen wollte, dass in der untersuchten Substanz Wasserstoff als wesentlicher Bestandtheil enthalten sei. Schon der Umstand, dass bei der Darstellung der letzteren nur Stoffe angewendet wurden, die im reinen Zustande keinen Wasserstoff enthalten und die vor der Verwendung auf das Sorgfältigste entwässert worden waren, lässt die Annahme von Wasserstoff unter den wesentlichen Bestandtheilen der hier in Rede stehenden Substanz (sowie auch der weiter unten zu besprechenden Zersetzungsprodukte derselben) kaum statthaft erscheinen.

3) 0,155 Grm. gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,681 Grm. Platinsalmiak.

II. Bereitung.

1) 0,171 Grm. lieferten 0,731 Grm. Platinsalmiak.

2) 0,165 Grm. gaben 0,593 Grm. schwefelsauren Baryt. Ebenso wie bei der sub I. 1. aufgeführten und bei allen hier zunächst folgenden Schwefelbestimmungen wurde auch in diesem Falle die Substanz, um einem Verluste durch Verflüchtigung sicher vorzubeugen, zunächst in einem verschliessbaren Gefässe bis zur völligen Geruchlosigkeit mit verdünnter Kalilösung behandelt, darauf die Flüssigkeit in den Silbertiegel übertragen, nach Zusatz einer hinreichenden Menge von reinem Salpeter zur Trockne gebracht und endlich der trockne Rückstand geschmolzen. Die wässrige Lösung der Schmelze wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, stark mit heissem Wasser verdünnt und durch Chlorbarium die Schwefelsäure gefällt.

III. Bereitung.

1) 0,249 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,193 Grm. Kohlensäure (und 0,010 Grm. Wasser).

Ueberdies aber weiss jeder erfahrene Chemiker, was es mit diesen kleinen Wassermengen für eine Bewandtniss hat und dass sie, wenn nicht anderweitig triftige Gründe für einen solchen sprechen, nicht ohne Weiteres auf einen Wasserstoffgehalt der untersuchten Substanz gedeutet werden dürfen, — man müsste denn mit derselben Willkühr verfahren, wie einst Gerhardt, indem er sich auf Grund der sehr geringen Wassermengen, die Liebig bei der Elementar-Analyse des Mellonkaliums erhalten hatte, für berechtigt hielt, Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil dieser Verbindung anzunehmen und Liebig's Formel in diesem Sinne eigenmächtig abzuändern. Es verdienen bei dieser Gelegenheit die denkwürdigen Worte in Erinnerung gebracht zu werden, mit denen Liebig (Ann. Chem. Pharm. **95**, 259) damals diesen unberechtigten Uebergriff Gerhardt's zurückgewiesen hat. Er sagte unter Anderem wörtlich Folgendes:

„In den Verbrennungen organischer Körper erhält man, wie man weiss, auch bei wasserstofffreien Körpern stets eine gewisse Menge Wasser, und es ist ganz ausserordentlich schwierig und noch Keinem gelungen, eine solche Verbrennung zu machen und das Wasser dabei gänzlich auszuschliessen. In der Regel liefert deshalb dieses Verfahren bei wasserstoffhaltigen Substanzen etwas mehr Wasser, als dem Wasserstoffgehalte derselben entspricht, und es ist bis jetzt noch Niemandem, der einige Erfahrung in dieser Art von Arbeiten hat, eingefallen zu behaupten, dass eine Metallverbindung auf ein oder zwei Aequivalente Metall ein Aequivalent Wasserstoff enthalte, wenn die directe Bestimmung weniger Wasserstoff liefert, als man nach einer solchen Voraussetzung in der Form von Wasser erhalten müsste."

2) 0,217 Grm. gaben 0,884 Grm. Platinsalmiak.

3) 0,142 Grm. lieferten 0,562 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. Bereitung.

1) 0,138 Grm. gaben 0,251 Grm. Platin (aus dem erhaltenen Platinsalmiak).

2) 0,134 Grm. gaben 0,507 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. Bereitung.

1) 0,168 Grm. gaben 0,134 Grm. Kohlensäure (und 0,004 Grm. Wasser).

2) 0,150 Grm. lieferten 0,582 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,140 Grm. gaben 0,560 Grm. Platinsalmiak.

Wie die folgende Zusammenstellung erkennen lässt, zeigen die gefundenen Zahlen, wenn sie auch nicht unerheblich von einander abweichen, doch im Ganzen eine unverkennbare Annäherung an die der Formel des Cyandisulfids ($C_2N_2S_2$) entsprechenden Werthe.

Berechnet nach $C_2N_2S_2$.	Gefunden.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 20,70 %	22,40	—	21,14	—	21,75
N = 24,13 „	25,54	26,8	24,70	25,8	25,20
S = 55,17 „	52,00	50,0	54,35	51,96	53,26
100,00	99,94		100,19		100,21

Die nicht unerheblichen Abweichungen, die diese Zahlen unter einander zeigen, liessen die untersuchte Substanz von vornherein nicht als eine einfache Verbindung nach constanten Verhältnissen erscheinen. Dagegen schien der Umstand, dass mit steigendem Stickstoff- und Kohlenstoffgehalte regelmässig ein Sinken des Schwefelgehaltes und umgekehrt beobachtet wurde, für ein Gemenge zweier Stoffe zu sprechen, und zwar — da Kohlenstoff und Stickstoff stets annähernd in dem Verhältniss gefunden wurden, in dem sie Cyan bilden — für ein Gemenge eines schwefelreicheren und eines schwefelärmeren Cyansulfids.

Die mikroskopische Untersuchung des fraglichen Präparates bestätigt denn auch die aus den Daten der Analyse gefolgerte Heterogenität desselben: man beobachtet zum Theil lange schmale, häufig pfriemförmig zugespitzte, zum Theil kürzere, an den Enden stumpfwinklig begrenzte Kry-

stallblättchen, und man erkennt zugleich deutlich, wie ein Theil der Krystalle schon nach kurzem Verweilen auf dem Objectglase durch Verflüchtigung verschwindet, während die zurückbleibenden ziemlich schnell eine hellgelbe Farbe annehmen.

Wiederholte Versuche, durch partielle Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff eine Trennung der verschiedenen Gemengtheile zu bewirken, haben nicht zu befriedigenden Resultaten geführt; zwar hat sich herausgestellt, dass der erste Anschuss gewöhnlich schwefelreicher ist, als die folgenden, doch hat sich zugleich gezeigt, dass die einzelnen Anschüsse selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht von ganz gleichmässiger Beschaffenheit erhalten werden.

Günstigere Resultate sind im Wege der Sublimation erzielt worden.

Wie bereits oben angedeutet wurde, giebt die aus Schwefelkohlenstoff angeschossene farblose Krystallmasse bei mässigem Erwärmen ein Sublimat von farblosen Krystallblättchen unter Hinterlassung eines pomeranzengelben Pulvers von krystallinisch-blättriger Beschaffenheit; beim Erwärmen des frisch bereiteten Präparates zeigt sich zugleich unter Auftreten eines gelben Dampfes eine schwache Fulmination, — ein Verhalten, welches an dem einige Zeit im verschlossenen Gefässe aufbewahrten Präparate nicht mehr beobachtet wird. — Da nun die Fulmination möglicherweise von einer partiellen Zersetzung des ursprünglichen Präparates begleitet sein konnte, so habe ich das letztere, ehe es der Sublimation unterworfen wurde, so lange im dichtverschlossenen Glasrohr aufbewahrt, bis eine kleine Probe desselben bei mässigem Erwärmen eine Fulminationserscheinung nicht mehr zeigte.

Erwärmt man das Präparat von dieser Beschaffenheit in einer trockenen weiten Glasröhre in einem langsamen Strome trockener Luft oder trockener Kohlensäure vorsichtig auf 25°—30°, so erfüllt sich die Röhre vor der erwärmten Stelle alsbald mit einem reichlichen Sublimat von schönen farblosen, zum Theil lebhaft irisirenden rhombischen Krystallblättern, die bei wenig erhöhter Temperatur zu einer farb-

losen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen.

Anstatt in einem Glasrohr kann man die Sublimation auch auf die Weise ausführen, dass man das Präparat auf einer geräumigen, flachen Glasschale in dünner Schicht ausbreitet, ein Becherglas mit möglichst dicht schliessendem Rande darüber stülpt und die Schale auf einem Luftbade ganz vorsichtig und mässig erwärmt. Man beobachtet, wenn man sich dieses letzteren Arrangements bedient, und wenn man zugleich in etwas grösserem Maassstabe arbeitet, Sublimationserscheinungen der schönsten Art, denen vergleichbar, die die Sublimation der Benzoësäure darbietet.

Von dem dunkelgelben Sublimationsrückstande, der noch das krystallinisch-blättrige Gefüge der ursprünglichen Krystallmasse zeigt, und der vollkommen geruchlos ist, soll weiter unten die Rede sein.

Das farblose Sublimat besteht, wie die folgenden Analysen zeigen werden, aus Einfach-Schwefelcyan $= (CN)_2S$.

I. Darstellung. Vollkommen farblose Krystallblätter.

1) 0,136 Grm. gaben 0,380 Grm. schwefelsauren Baryt. Bei dieser wie bei den folgenden Schwefelbestimmungen wurde, um Verlusten vorzubeugen, ebenso verfahren, wie oben S. 193 unter II. 2) angegeben ist.

2) 0,114 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,601 Grm. Platinsalmiak.

3) 0,154 Grm. gaben 0,161 Grm. Kohlensäure.

II. Darstellung. Nach mehrtägiger Aufbewahrung im verschlossenen Gefässe lichtgelb gewordene Krystallblätter.

1) 0,162 Grm. gaben 0,452 Grm. schwefelsauren Baryt.

2) 0,248 Grm. gaben 0,254 Grm. Kohlensäure.

3) 0,247 Grm. gaben soviel Ammoniak, dass dadurch 5,8 Ccm. Normal-Schwefelsäure gesättigt wurden.

Diese Zahlen befinden sich mit der Formel des Einfach-Schwefelcyans in genügender Uebereinstimmung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Berechnet.			Gefunden. I.	II.
C_2	= 24	= 28,57 %	28,50	27,93
N_2	= 28	= 33,33 „	33,06	32,88
S	= 32	= 38,10 „	38,38	38,32
		100,00	99,94	99,13

Das Einfach-Schwefelcyan wurde zuerst im Jahre 1828 von Lassaigne[1]) als das Produkt der Einwirkung von Chlorschwefel auf Cyanquecksilber beobachtet. Später (1861) hat Linnemann[2]) gezeigt, dass diese Verbindung auch bei der Einwirkung von Jodcyan auf Rhodansilber nach der Gleichung

$$CNJ + CNSAg = AgJ + (CN)_2S$$

entsteht, und er hat dieselbe zum Gegenstand einer genauen Untersuchung gemacht.

Was die Eigenschaften und das Verhalten des Einfach-Schwefelcyans betrifft, so habe ich die darauf bezüglichen Angaben Linnemann's im Allgemeinen bestätigt gefunden. Die Verbindung löst sich leicht und vollständig in Wasser, Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff; auch ist sie, wie ich hinzufügen kann, in Bromäthyl, Jodäthyl, Chloroform, Benzol und Bittermandelöl in erheblicher Menge löslich.

Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung in der Kälte keine Rhodanreaction; nach dem Kochen der wässrigen Lösung tritt dieselbe schwach ein, nach dem Kochen mit Kalilösung stark, weil sich nun die Zersetzung im Sinne der Zeichen

$$(CN)_2S + 2KHO = CNKO + CNKS + H_2O$$

vollendet hat.

Das Einfach-Schwefelcyan schmilzt leicht zu einer farblosen Flüssigkeit und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Der Geruch desselben ist äusserst penetrant, an den des Jodcyans erinnernd, und sein Dampf wirkt eingeathmet ent-

[1]) Ann. chim. phys. 39, 117.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 120, 36.

schieden nachtheilig auf den Organismus; bei mir wenigstens haben sich in Folge jedesmaligen Arbeitens mit diesem Präparate Eingenommenheit des Kopfes und Schlaflosigkeit als unbequeme Nachwirkungen eingestellt. Die Augen reizt der Dampf heftig zu Thränen.

Linnemann hat (l. c.) darauf aufmerksam gemacht, dass das Einfach-Schwefelcyan bei der Aufbewahrung an feuchter Luft sich allmählich in ein gelbes, äusserlich dem Pseudoschwefelcyan ähnliches, in der Zusammensetzung von diesem aber wesentlich abweichendes Pulver verwandelt, das übrigens (nach Linnemann) stets die Elemente des Wassers enthält.

Aber auch bei völlig abgehaltener Feuchtigkeit aufbewahrt, ist das Einfach-Schwefelcyan, wie ich beobachtet habe, nicht unbedingt haltbar. Im ganz trocknen, zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt, bleibt es zwar einige Wochen hindurch farblos und anscheinend ganz unverändert; nach längerer Zeit aber färbt es sich zunächst an einzelnen Stellen, später durch die ganze Masse hellgelb, und es ist dann in siedendem Schwefelkohlenstoff nicht mehr ganz löslich, sondern hinterlässt variable Mengen eines gelben, nach dem Trocknen völlig geruchlosen Pulvers.

Auch wenn völlig trockenes Einfach-Schwefelcyan im zugeschmolzenen Glasrohr bis gegen 100° erhitzt wird, verwandelt es sich schnell in eine gelbe, zum kleineren Theil in Schwefelkohlenstoff unlösliche Substanz.

Ich habe diese gelben Körper nicht in genügender Menge erhalten, um ihre Zusammensetzung und ihre Beziehung zum Einfach-Schwefelcyan näher feststellen zu können; vielleicht stehen sie zum letzteren, wie dies auch schon Linnemann vermuthet hat, in dem Verhältniss polymerer Modificationen.

Der nach dem Absublimiren des Einfach-Schwefelcyans hinterbleibende dunkelgelbe Rückstand zeigt, wie schon gesagt, noch deutlich das krystallinisch-blättrige Gefüge der ursprünglichen farblosen Krystallmasse. Derselbe ist geruchlos oder besitzt doch höchstens noch einen schwachen, übrigens

von dem des Einfach-Schwefelcyans wesentlich verschiedenen Geruch. Er ist der Hauptmasse nach unlöslich in Schwefelkohlenstoff; was siedender Schwefelkohlenstoff daraus auszieht, besteht in ein wenig Schwefel und einer geringen Menge einer organischen Substanz, die beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs in schmalen, anfangs farblosen, sich an der Luft schnell gelb färbenden Krystallblättchen von rhombischem Habitus anschiesst.

Der mit Schwefelkohlenstoff völlig erschöpfte Rest ist ein vollkommen geruchloses, dunkel pomeranzengelbes, beim Reiben stark elektrisch werdendes Pulver, welches unter dem Mikroskop ganz homogen und durchaus krystallinisch erscheint.

Die mit diesem (bei 100° getrockneten) Körper, und zwar mit Proben von verschiedenen Bereitungen angestellten Analysen haben Folgendes ergeben:

I. Bereitung.

1) 0,090 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,269 Grm. Platinsalmiak.

2) 0,147 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,696 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,215 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,129 Grm. Kohlensäure (und 0,011 Grm. Wasser).

II. Bereitung.

1) 0,120 Grm. gaben 0,568 Grm. schwefelsauren Baryt.

2) 0,302 Grm. gaben 0,183 Grm. Kohlensäure (und 0,012 Grm. Wasser).

III. Bereitung.

1) 0,101 Grm. gaben 0,475 Grm. schwefelsauren Baryt.

2) 0,3065 Grm. gaben eine Menge Ammoniak, die 4,11 Ccm. Normal-Schwefelsäure sättigte.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_2N_2S_3$, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_2	= 24	16,21 %	16,32	16,28	—
N_2	= 28	18,99 „	18,75	—	18,77
S_3	= 96	64,80 „	64,90	65,00	64,55
	148	100,00	99,97		

Die fragliche Substanz kann also als Dreifach-Schwefelcyan oder als Cyantrisulfid bezeichnet werden. Sie liesse sich auch betrachten als Cyanhypersulfid und als das Analogon des Wasserstoffhypersulfids, H_2S_3, welches zwar nicht im isolirten Zustande bekannt, das aber in einer schön krystallisirenden Verbindung mit Strychnin von A. W. Hofmann[1]) beobachtet worden ist.

Demnach wäre die ursprüngliche, aus Schwefelkohlenstoff angeschossene, farblose Krystallmasse wesentlich ein Gemenge von Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan. Das letztere, anfänglich in seiner (in Schwefelkohlenstoff) löslichen Modification im Krystallanschuss enthalten, geht allmählich von selbst, und zwar unter Gelbfärbung, in die unlösliche Modification über. Dieser Uebergang findet bei mässigem Erwärmen der farblosen Krystallmasse plötzlich statt und ist in diesem Falle von der Erscheinung einer schwachen Fulmination begleitet.

Die Ausbeute an trockner farbloser Krystallmasse betrug bei den verschiedenen Bereitungen 20—22 Proc. vom Gewichte des angewandten Cyansilbers; davon bestanden im Durchschnitt 8—11 Proc. aus Einfach- und 14—11 Proc. aus Dreifach-Schwefelcyan. Da aber allem Anschein nach die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf das Cyansilber nach der Gleichung:

$$2\,C_2N_2Ag_2 + 2\,S_2Cl_2 = 4\,AgCl + C_2N_2S + C_2N_2S_3$$

verläuft, so würden 100 Thln. Cyansilber zusammen 43,28 Thle. Cyansulfide (Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan) entsprechen. Hiernach war klar, dass in der vom Krystallanschuss abfiltrirten oder abgegossenen Flüssigkeit (Mutterlauge) noch eine erhebliche Menge von Cyansulfiden enthalten sein musste.

III. Mutterlauge.

Stellt man die Mutterlauge, wie sie ist, oder nachdem der grössere Theil des Schwefelkohlenstoffs in einer Retorte bei mässiger Wasserbadwärme davon abdestillirt wor-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1868, S. 81.

den ist, unter eine Glocke über Schwefelsäure und Natronkalk, so trocknet dieselbe, nachdem mit dem Schwefelkohlenstoff eine erhebliche Menge Einfach-Schwefelcyan verdunstet ist, zu einer dunkel pomeranzengelben, undeutlich krystallinischen, brüchigen und leicht zerreiblichen Masse ein. Diese enthält, wie ihr Geruch ausweist, immer noch etwas Einfach-Schwefelcyan, lässt dasselbe aber, wenn sie nach dem Zerreiben einige Zeit über Schwefelsäure gestellt wird, allmählich entweichen.

Das zurückbleibende, dunkel pomeranzengelbe Pulver giebt, mit siedendem Schwefelkohlenstoff behandelt, an diesen eine nicht ganz unbedeutende Menge von Schwefel ab, ausserdem aber etwas organische Substanz, welche letztere nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs neben dem Schwefel theils in schmalen, anfangs farblosen, sich bald gelb färbenden Krystallblättchen anschiesst, theils als eine intensiv gelbe, zähflüssige, langsam eintrocknende Masse hinterbleibt. Ich vermag über die Zusammensetzung dieser letzteren Substanzen nichts Näheres anzugeben, da ich dieselben nicht genügend rein und nicht in genügender Menge für die Analyse habe gewinnen können.

Auch über die Ausscheidung des freien Schwefels, der dem pomeranzengelben Pulver durch Schwefelkohlenstoff in ziemlich erheblicher Menge entzogen wird, vermag ich keine nähere Auskunft zu geben. Fast scheint es, als wenn das Dreifach-Schwefelcyan, längere Zeit in Schwefelkohlenstoff gelöst, eine partielle Spaltung in freien Schwefel und ein schwefelärmeres Cyansulfid erfahre.

Der mit siedendem Schwefelkohlenstoff vollkommen erschöpfte Rückstand besitzt dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung, wie das aus der farblosen Krystallmasse als Sublimationsrückstand erhaltene gelbe Dreifach-Schwefelcyan.

Die damit angestellten Analysen haben nämlich Folgendes ergeben:

1) 0,156 Grm. gaben 0,460 Grm. Platinsalmiak.

2) 0,149 Grm. gaben 0,700 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,243 Grm. gaben 0,147 Grm. Kohlensäure (und 0,007 Grm. Wasser).

4) 0,153 Grm. gaben 0,720 Grm. schwefelsauren Baryt.

Berechnet nach $C_2N_2S_3$.		Gefunden.			
		1.	2.	3.	4.
C	16,21 %	—	—	16,49	—
N	18,99 „	18,47	—	—	—
S	64,80 „	—	64,52	—	64,65

Die Menge des aus der Mutterlauge gewonnenen Dreifach-Schwefelcyans hat bei den verschiedenen Bereitungen etwas mehr betragen, als die aus dem farblosen Krystallanschuss erhaltene. Die Gesammtausbeute an dieser Verbindung beläuft sich demnach auf 24—25 Proc. vom Gewichte des angewandten Cyansilbers. Der Zersetzungsgleichung:

$$2\,C_2N_2Ag_2 + 2\,S_2Cl_2 = 4\,AgCl + C_2N_2S + C_2N_2S_3$$

würden 27,6 Proc. Dreifach-Schwefelcyan entsprechen.

Aus dem Vorstehenden darf, wie ich glaube, gefolgert werden, dass bei der Einwirkung des Schwefelchlorürs auf das Cyansilber zunächst ein Körper von der Zusammensetzung des Zweifach-Schwefelcyans (Rhodans) gebildet wird. Dieses aber scheint für sich nicht bestehen zu können, sondern es zerfällt schnell in Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan, — ähnlich der Rhodanwasserstoffsäure, die, im trocknen Zustande abgeschieden, bekanntlich eine schnelle Spaltung in Persulfocyansäure und Blausäure erfährt.

$$\underbrace{3\,(CNS.H)}_{\text{Rhodanwasserstoffsäure}} = \underbrace{C_2N_2S_3.H_2}_{\text{Persulfocyansäure}} + \underbrace{CNH.}_{\text{Blausäure}}$$

$$\underbrace{2\,(C_2N_2S_2)}_{\text{Zweifach-Schwefelcyan}} = \underbrace{C_2N_2S_3}_{\text{Dreifach-Schwefelcyan}} + \underbrace{C_2N_2S.}_{\text{Einfach-Schwefelcyan}}$$

Der Umstand, dass die aus Schwefelkohlenstoff angeschossene farblose Krystallmasse bei verschiedenen Darstellungen nicht von gleicher Zusammensetzung erhalten wurde,

beweist deutlich, dass die Spaltung des Zweifach-Schwefelcyans in Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan sofort nach der Einwirkung des Schwefelchlorürs auf das Cyansilber stattfindet. Bestände die Krystallmasse, wie ich selbst früher zu glauben geneigt war, anfänglich aus unzersetztem Zweifach-Schwefelcyan und erführe sie erst nachträglich die Spaltung, so müsste sie stets dieselbe procentische Zusammensetzung zeigen, und das Verhältniss, in dem das Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan (bei der Sublimation) daraus abgeschieden werden, müsste ein constantes sein. Beides indess ist nicht der Fall.

Die Schwankungen, die die farblose Krystallmasse hinsichtlich des Gehalts an Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan zeigt, sind übrigens ziemlich bedeutend, denn es wurden bei den verschiedenen Sublimationsversuchen zwischen 49 und 63 Proc. Dreifach-Schwefelcyan als Rückstand erhalten.

Diese Schwankungen haben nichts Befremdliches, wenn man berücksichtigt, dass das Einfach- und das Dreifach-Schwefelcyan in Schwefelkohlenstoff schwerlich gleich leicht löslich sind, — dass ferner bei den verschiedenen Bereitungen des Präparates die Menge des angewandten Schwefelkohlenstoffs und die Temperatur desselben nicht immer genau dieselben waren, — dass endlich nicht immer die vereinigten Krystallanschüsse, sondern einzelne Fractionen derselben zur Analyse benutzt wurden. Bei alledem bleibt es auffallend, dass in den meisten Fällen der Gehalt der Krystallmasse an Einfach-Schwefelcyan erheblich grösser, der an Dreifach-Schwefelcyan dagegen entsprechend kleiner gefunden wurde, als die Zersetzungsgleichung:

$$2\,C_2N_2S_2 = C_2N_2S_3 + C_2N_2S$$

es verlangt. Nach dieser Gleichung müssten nämlich auf

36,2 Thle. Einfach-Schwefelcyan
63,8 „ Dreifach-Schwefelcyan

erhalten werden. Nur in einem einzigen Falle und zwar bei der Substanz von Bereitung III (s. oben S. 193) wurde annähernd dieses Verhältniss beobachtet; in allen anderen Fällen wurde ein Ueberschuss von Einfach-Schwefelcyan gefunden.

Hieraus erklärt es sich denn auch zur Genüge, dass bei den oben (S. 194) mitgetheilten Elementaranalysen der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der farblosen Krystallmasse stets etwas höher, der Schwefelgehalt dagegen etwas niedriger gefunden wurde, als der empirischen Formel $C_2N_2S_2$ entspricht.

Uebrigens verdient bemerkt zu werden, dass für jedes der näher untersuchten Präparate zwischen den Ergebnissen der Elementaranalyse und dem Verhältnisse, in dem Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan bei der Spaltung erhalten wurden, eine nahe Uebereinstimmung stattfindet. In der That findet man, wenn man die erhaltenen Mengen von Einfach- und Dreifach-Schwefelcyan auf die elementaren Bestandtheile berechnet, Zahlen, die den bei der Elementaranalyse beobachteten Werthen ziemlich nahe liegen. Die beiden folgenden Beispiele mögen dies veranschaulichen:

I. In dem Präparate von Bereitung III. (s. oben S. 193) wurden 37 % Einfach- und 63 % Dreifach-Schwefelcyan gefunden.

37 % Einfach-Schwefelcyan enthalten:		63 % Dreifach-Schwefelcyan enthalten:			Die Elementar-Analyse ergab:
10,57 % C	+	10,20 % C	=	20,77	21,14 % C
12,33 „ N	+	11,90 „ N	=	24,23	24,70 „ N
14,09 „ S	+	40,80 „ S	=	54,89	54,35 „ S

II. Im dem Präparate von Bereitung IV. wurden nahezu 50 % Einfach- und 50 % Dreifach-Schwefelcyan gefunden.

50 % Einfach-Schwefelcyan enthalten:		50 % Dreifach-Schwefelcyan enthalten:			Die Elementar-Analyse ergab:
14,29 % C	+	8,1 % C	=	22,39 %	22,24 % C
16,66 „ N	+	9,5 „ N	=	26,16 „	25,80 „ N
19,05 „ S	+	32,4 „ S	=	51,45 „	51,96 „ S

Eigenschaften und Verhalten des Dreifach-Schwefelcyans.

Ueber die Eigenschaften des (in Schwefelkohlenstoff) löslichen Dreifach-Schwefelcyans vermag ich nur wenig anzugeben, da diese Substanz bei ihrer grossen Veränderlichkeit für eine nähere Untersuchung kaum zugänglich

ist. Sie muss, wie die Farblosigkeit des oben S. 191 besprochenen Krystallanschusses ausweist, im unveränderten Zustande farblos sein, geht aber bald von selbst unter Gelbfärbung in die unlösliche Modification über; beim Erwärmen findet dieser Uebergang plötzlich und unter den Erscheinungen einer schwachen Fulmination statt.

Wie das Verhalten jenes Krystallanschusses weiter erkennen lässt, ist das farblose Dreifach-Schwefelcyan in Wasser und Weingeist nicht ohne Zersetzung löslich: es scheidet beim Schütteln mit diesen Flüssigkeiten eine dunkelgelbe, körnige, schwefelreiche Substanz ab und giebt eine Lösung, die sehr bald durch Schwefelausscheidung weiss getrübt wird. Diese Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine starke Rhodanreaction.

Die Erscheinungen, unter denen das farblose Dreifach-Schwefelcyan in die gelbe unlösliche Modification übergeht, machen es wahrscheinlich, dass letztere ein einfaches Polymeres von jenem ist und dass beide in ähnlicher Beziehung zu einander stehen, wie etwa Cyansäure zu Cyamelid.

$\underbrace{CNHO}$	$\underbrace{C_2N_2S_3}$
Cyansäure	Lösl. Dreifach-Schwefelcyan
$\underbrace{C_3N_3H_3O_3}$	$\underbrace{C_6N_6S_9}$
Cyamelid	Gelbes Dreifach-Schwefelcyan

Ebensowenig indessen, wie für das Cyamelid die Formel $C_3N_3H_3O_3$ als feststehender Molecularausdruck angesehen werden kann, ebensowenig lässt sich mit Bestimmtheit behaupten, dass dem gelben Dreifach-Schwefelcyan wirklich die Molecularformel $C_6N_6S_9$ zukomme, wennschon gewisse Zersetzungserscheinungen, die die Verbindung darbietet, zu Gunsten dieser Formel zu sprechen scheinen.

Das unlösliche Dreifach-Schwefelcyan erinnert, wie man aus dem Folgenden ersehen wird, durch seine äusseren Eigenschaften und durch sein Verhalten in mehr als einer Beziehung an das sogenannte Pseudo-Schwefelcyan, doch unterscheidet es sich von diesem wesentlich durch seine

Zusammensetzung; von der Persulfocyansäure aber, der es hinsichtlich seiner Zusammensetzung nahesteht, weicht es — ganz abgesehen davon, dass es im reinen Zustande keinen Wasserstoff enthält — in seinen Eigenschaften so erheblich ab, dass es gar nicht damit verwechselt werden kann.

Seine Eigenschaften sind folgende: krystallinisches, licht pomeranzengelbes Pulver (von der Farbe des gepulverten Kaliumbichromats), vollkommen geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenpigmente. In Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist es vollkommen unlöslich. Wird von Salzsäure, selbst beim Kochen damit, nicht bemerkbar angegriffen. Siedende Salpetersäure löst es allmählich unter Entwickelung von Kohlensäure und unter Bildung von Schwefelsäure; eine ähnliche Wirkung hat Königswasser, nur erfolgt die Zersetzung und vollständige Auflösung weit schneller. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung zu einer farblosen oder fast farblosen Flüssigkeit aufgelöst und durch Wasser aus dieser Lösung — wie es scheint — unverändert wieder gefällt.

Wird die Verbindung im Gemenge mit Kalium mässig erhitzt, so findet unter Lichterscheinung eine schwache Detonation statt; der Rückstand giebt bei der Behandlung mit Wasser eine gelbliche Lösung, in der Schwefelkalium und Rhodankalium enthalten sind. Es scheint demnach unter den angedeuteten Umständen eine Zersetzung im Sinne der folgenden Gleichung einzutreten:

$$C_2N_2S_3 + K_4 = K_2S + 2(CNKS).$$

Beim Erwärmen mit stark concentrirter Kalilauge löst sich das gelbe Dreifach-Schwefelcyan ohne Ammoniakentwickelung mit dunkelgelber Farbe; die stark mit Wasser verdünnte klare Lösung giebt beim Uebersättigen mit stark verdünnter Salzsäure einen hellgelben flockigen Niederschlag, der selbst in heissem Wasser unlöslich ist und der die Eigenschaften einer schwachen Säure zu besitzen scheint. Auf eine nähere Untersuchung dieser Substanz bin ich nicht eingegangen.

Wird gelbes Dreifach-Schwefelcyan in einer kleinen Retorte mässig erhitzt, so entweichen Schwefelkohlenstoff und

Schwefel in reichlicher Menge unter Hinterlassung eines schwefelfreien, schmutzig gelben Pulvers, das bei der angewandten Temperatur keine weitere Veränderung erleidet. Die hierbei stattfindende Zersetzung verläuft allem Anschein nach im Sinne der folgenden Gleichung:

$$2(C_6N_6S_9) = 3CS_2 + 12S + C_9N_{12}.$$ [1]

Was mich in dieser Annahme besonders bestärkt, ist das zwischen dem angewandten Dreifach-Schwefelcyan und dem davon erhaltenen schwefelfreien Rückstande beobachtete Gewichtsverhältniss. Wenn nämlich die Zersetzung der obigen Gleichung gemäss verläuft, so müssen von 100 Thln. trocknen Dreifach-Schwefelcyans 31,08 Thle. Rückstand hinterbleiben.

1) 0,340 Grm. mit Schwefelkohlenstoff behandeltes und vollkommen trockenes Dreifach-Schwefelcyan hinterliessen 0,104 Grm. schwefelfreien Rückstand.

2) 1,009 Grm. derselben Substanz gaben 0,314 Grm. schwefelfreien Rückstand.

		Versuch.	
	Theorie.	1.	2.
Schwefelfreier Rückstand	31,08	30,6	31,12

Der nach dem Erhitzen hinterbleibende schwefelfreie Rückstand bildet, wie gesagt, ein durchaus gleichmässiges, schmutzig gelbes oder licht bräunlich gelbes, leichtes, stark abfärbendes Pulver, äusserlich dem rohen Mellon Liebig's zum Verwechseln ähnlich. Wie dieses zersetzt es sich auch bei stärkerem Erhitzen ohne Rückstand in gasförmige Produkte; die dabei auftretenden Gase bestehen wesentlich nur aus Cyan und Stickstoff. Das Verhältniss, in dem diese beiden Gase hierbei auftreten, ist fast genau das von 3 Vol. Cyan auf 1 Vol. Stickstoff, wie die folgenden beiden Versuche zeigen, zu denen zwei in der mittleren Periode der Zersetzung aufgefangene Gasproben verwendet wurden.

---

[1] Selbstverständlich kann es nicht als völlig erwiesen gelten, dass die wahre Moleculargrösse der zurückbleibenden schwefelfreien Verbindung durch die Zeichen C_9N_{12} ausgedrückt wird; nach der Bildungsweise der Verbindung kann indess für diese Formel einige Wahrscheinlichkeit in Anspruch genommen werden.

I. Angewandtes Gasvolumen	= 183 Ccm.		
Durch KHO nicht absorbirbarer Gasrest	= 47 „	= 25,68 Vol. Proc. Stickstoff.	
Durch KHO absorbirt . .	= 136 Ccm.	= 74,32 Vol. Proc. Cyangas.	
II. Angewandtes Gasvolumen	= 202 Ccm.		
Durch KHO nicht absorbirbarer Gasrest	= 51 „	= 25,25 Vol. Proc. Stickstoff.	
Durch KHO absorbirt . .	= 151 Ccm.	= 74,75 Vol. Proc. Cyangas.	

Diese Versuchsergebnisse machen es, wie ich glaube, in hohem Grade wahrscheinlich, dass der beim Erhitzen des Dreifach-Schwefelcyans hinterbleibende, schwefelfreie Zersetzungsrückstand als wesentliche Bestandtheile in der That nur Kohlenstoff und Stickstoff enthält, und zwar im Verhältniss von 3 : 4 Atomen, wie die obige Formel es ausdrückt.

Leider vermag ich zur weiteren Bestätigung dieser Angaben brauchbares analytisches Material nicht beizubringen. Zwar finden sich unter meinen älteren Notizen einige, auf diesen Gegenstand bezügliche Versuchszahlen verzeichnet, doch zeigen dieselben — wohl wegen nicht völliger Reinheit des bei den ersten Darstellungen erhaltenen Präparates — nicht Uebereinstimmung genug, als dass ich ihnen besonderen Werth beizulegen vermöchte. Ich ziehe daher vor, betreffs dieses Theils der vorliegenden Untersuchung meine Armuth an sicherem analytischen Beweismaterial offen zu bekennen, anstatt Zahlen von zweifelhaftem Werthe mitzutheilen.

Uebrigens darf in dem vorliegenden Falle die Beweiskraft der Elementaranalyse nicht zu hoch angeschlagen werden. Man wolle nicht übersehen, dass es sich hier um einen Zersetzungsrückstand handelt, auf dessen Beschaffenheit und Zusammensetzung alle Veränderungen, die der ursprüngliche Krystallanschuss in den verschiedenen Stadien der Bearbeitung unter atmosphärischen und sonstigen Einflüssen erfährt, nothwendigerweise einen störenden Rückschlag ausüben müssen. Da überdies die in Rede stehende Substanz in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, und da sie auch nicht ohne Zersetzung flüchtig ist, — sich also den reinigenden Wirkungen der Krystallisation und Subli-

mation unzugänglich erweist, so ist es ausserordentlich schwierig, sie im völlig normalen und reinen Zustande zur Analyse zu bringen.

Gleichwohl erscheint es dringend geboten, durch eine grössere Zahl von Elementaranalysen die empirische Formel C_3N_4 auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Zu meinem Bedauern bin ich selbst aus unten[1]) dargelegten Gründen nicht in der Lage, dies noch fehlende analytische Detail beibringen zu können, — umsoweniger, als älteres Untersuchungsmaterial mir nicht mehr vorliegt und also auf eine völlige Neudarstellung des Präparates, die ich zu scheuen habe, zurückgegriffen werden müsste.

Sollte sich bei dieser ergänzenden Untersuchung das durch die empirische Formel C_3N_4 (oder wahrscheinlich richtiger C_9N_{12}) ausgedrückte Verhältniss bestätigt finden, woran zu zweifeln ich keinen Grund habe, so könnte die fragliche Substanz vielleicht im Sinne der Zeichen:

$$N_3\begin{cases}Cy_3\\Cy_3,\\Cy_3\end{cases}$$

d. h. als Dreifach-Tricyanamid oder Tricyanuramid aufgefasst werden.

Die Zulässigkeit dieser Anschauungsweise müsste freilich zunächst noch durch besondere Versuche erwiesen werden. Eine gewichtige Stütze für dieselbe würde gewonnen sein, wenn sich herausstellen sollte, dass die fragliche Sub-

[1]) Nach zweimaliger, glücklich überstandener Augenoperation habe ich nämlich allen Grund, mit der wiedererlangten Sehkraft haushälterisch umzugehen und mich allen Stoffen fern zu halten, die eine belästigende oder nachtheilige Einwirkung auf die Augen auszuüben pflegen. Dass der Dampf des schon bei mittlerer Temperatur sehr flüchtigen Einfach-Schwefelcyans mit Recht diesen Stoffen beigezählt wird, werden mir alle Chemiker bestätigen, welche sich jemals mit dieser Substanz beschäftigt und die sie in grösseren Mengen unter den Händen gehabt haben.

Ich muss daher die Ausfüllung der unverkennbaren Lücke, die die vorliegende Untersuchung in der angedeuteten Richtung aufweist, nothgedrungen Anderen überlassen.

stanz beim Schmelzen mit Aetzkali eine Zersetzung im Sinne der folgenden Gleichung erführe:

$$\underbrace{N_3\begin{cases}Cy_3\\Cy_3\\Cy_3\end{cases}}_{\text{Tricyanuramid}} + 3\,H_3K_3O_3 = 3\,NH_3 + \underbrace{3\,Cy_3K_3O_3}_{\text{Cyanurs. Kali}}.$$

Auch die experimentelle Entscheidung dieser Frage muss ich aus oben angedeuteten Gründen Anderen überlassen.

Berlin, im Juni 1885.

Bemerkung zu vorstehender Abhandlung.

Unter Zustimmung des Hrn. R. Schneider habe ich das Produkt der Zersetzung des Dreifach-Schwefelcyans von Hrn. Reed im hiesigen Laboratorium darstellen und untersuchen lassen. Da die oben mitgetheilten Beobachtungen keinen Zweifel bezüglich der empirischen Zusammensetzung dieser Verbindung: C_3N_4 aufkommen liessen, so galt es, die Annahme des Hrn. Verf., dass dieselbe Tricyanuramid sei, auf ihre Zulässigkeit zu prüfen.

Durch Einwirkung schmelzenden Kalis wurde Cyanursäure nicht oder nur spurenweise daraus erzeugt. Dagegen wird jene Verbindung durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 170°—180° (im geschlossenen Rohre) ziemlich glatt in Ammoniak und Cyanursäure zerlegt, welche letztere die charakteristische Reaction mit schwefelsaurem Kupferoxydammoniak zeigte. Eine Stickstoffbestimmung derselben ergab die richtige Zusammensetzung:

0,1433 Grm. Substanz enthielten 0,046716 Grm. N = 32,6 pCt.
Berechnet für $C_3N_3O_3H_3$ 32,5 pCt.

Somit hat die obige Annahme des Hrn. Schneider durch die Zersetzungsweise des in Frage stehenden Produktes eine kräftige Stütze erhalten.

Leipzig, im August 1885. E. v. Meyer.

Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen;

von

Th. Thomsen.

I.

Obgleich man viele organische Verbindungen kennt, welche in amorphem Zustande die Polarisationsebene ablenken[1]), sind doch nur wenige derselben auf ihr optisches Drehungsvermögen genauer untersucht worden. Es nimmt hier der Rohrzucker wegen seiner Bedeutung für das praktische Leben und wegen der Leichtigkeit, womit sich seine quantitative Bestimmung durch das Polarimeter vollzieht, den ersten Platz ein, und die Saccharimetrie hat deshalb auch die Construction vorzüglicher Apparate veranlasst, welche, zugleich für andere Zwecke verwendbar, der Wissenschaft im Allgemeinen nützlich geworden sind. Es ist aber zu bedauern, dass man in sehr grossem Umfange die für den Rohrzucker gefundenen einfachen Verhältnisse auf andere Substanzen übertragen hat und dadurch zu unrichtigen Schlüssen gelangt ist, deren Folgen sich noch in vielen chemischen Schriften spüren lassen.

Bekanntlich wird die optische Activität einer Substanz durch ihr specifisches Drehungsvermögen (α) ausgedrückt, welches sich aus der Formel:

$$(\alpha) = \frac{\alpha . 100}{l . c}$$

berechnet, wo α den abgelesenen Drehungswinkel bezeichnet, l den vom Lichte in der Substanz durchgelaufenen Weg (die Röhrenlänge) in Decimetern und c die Concentration, d. h. die Anzahl von Grammen activer Substanz in 100 Cubikcentimetern. Für eine reine active Substanz (z. B. ein ätherisches Oel) wird $c = 100\,d$, wo d das specifische Gewicht bezeichnet; bei Lösungen aber, von welchen im Folgenden allein die Rede sein wird, hat man

$$c = p . d,$$

[1]) Im Jahre 1879 schätzte Landolt (Opt. Drehungsvermögen S. 14) die Zahl auf 300, und sie ist immer wachsend.

wo p die Procentmenge activer Substanz bezeichnet und d das specifische Gewicht der Lösung (gegen Wasser bei 4°). Führt man diesen Werth in die oben stehende Formel ein, so wird

$$(\alpha) = \frac{\alpha . 100}{l . p . d}.$$

Bestimmen wir nun auf diese Weise das specifische Drehungsvermögen einer Substanz, so wird es sich gewöhnlich ergeben, dass der Werth des spec. Drehungsvermögens mit den Versuchsbedingungen (der Temperatur, der Natur des Lösungsmittels und der Concentration der Lösung) sich ändert. Der Rohrzucker macht hier eine Ausnahme, und wenn es z. B. in Lehrbüchern heisst, dass das spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers für Natriumlicht $(\alpha)_D = 66,5$ ist, dann gilt wirklich dieser Werth mit grosser Annäherung bei sehr verschiedener Concentration und Temperatur, ja selbst wenn die Wassermenge der Lösung zum grössten Theile durch Alkohol ersetzt wird.[1]) Bei den meisten übrigen Substanzen ist aber eine derartige allgemeine Angabe von geringem Werthe. Und doch, ob man gleich in zahlreichen Fällen gefunden hat, dass das spec. Drehungsvermögen sich sehr beträchtlich mit der Temperatur und mit der Natur und Menge des Lösungsmittels ändert, ja dass mitunter die Drehungsrichtung bei Aenderung der genannten Versuchsbedingungen sich umkehren kann[2]), so ist es doch bei Weitem nicht das Gewöhnliche, dass in wissenschaftlichen Zeitschriften und Handbüchern hierauf hinlängliche Rücksicht genommen wird. Und wenn hierzu kommt, dass die Bezeichnungen bisweilen verwechselt werden, z. B. c mit p, $(\alpha)_D$ mit $(\alpha)_j$, oder dass das spec. Drehungsvermögen (α) ohne Angabe der Lichtart, für welche es bestimmt worden, angeführt ist, so wird man sehen, wie stiefmütterlich dieser Theil der chemischen Wissenschaft in vielen referirenden

---

[1]) Tollens, Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 2297 (1880).

[2]) Dieses ist mit der Aepfelsäure und einigen Malaten der Fall, siehe G. H. Schneider, Ann. Chem. Pharm. **207**, 257, und Th. Thomsen, Ber. Berl. chem. Ges. **15**, 441.

Schriften behandelt worden ist, und wie schwierig es oft sein kann, solche bei Untersuchungen dieser Art zu benutzen.[1])

Es giebt wohl wenige Körper, deren Drehungsvermögen sich so empfindlich gegen Aenderungen der Concentration und Temperatur zeigt, wie es bei der Weinsäure der Fall ist, und hierzu kommt, dass sie, mit einem Alkali gesättigt, ein drei- bis viermal so grosses Drehungsvermögen besitzt, wie im freien Zustande. Allein durch diese grosse Empfindlichkeit gegen physische und chemische Einflüsse ist die Weinsäure vorzüglich für Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen geeignet, wo man auf die gewöhnlichen analytischen Methoden verzichten muss. Eine derartige Anwendung der Weinsäure verlangt aber eine genauere Kenntniss des optischen Drehungsvermögens der Weinsäure, als bis jetzt vorgelegen hat. Zwar existiren für eine einzelne Temperatur, 20°, und Concentrationen unterhalb 15 Untersuchungen von Landolt, welche er in der Formel:

$$(\alpha)_D = 15{,}06 - 0{,}131\,c$$

zusammenfasst[2]); für concentrirtere Lösungen aber ist meines Wissens $(\alpha)_D$ nur von Arndtsen und von Krecke bestimmt worden. Diese Forscher geben das Drehungsvermögen für eine ganze Reihe Linien des Spectrums, aber nur mit geringer Genauigkeit; die Zahlenwerthe Beider weichen sehr von einander ab und ebenfalls von den meinigen, und ich werde deshalb unten meine Bestimmungen des spec. Drehungsvermögens der Weinsäure in 20—50procentigen Lösungen mittheilen.

Das specifische Drehungsvermögen der Weinsäure.

Das Drehungsvermögen der Weinsäure wurde für Natriumlicht durch ein Halbschatten-Polarimeter von Schmidt

---

[1]) Obgleich schon im Jahre 1875 Hesse (Ann. Chem. Pharm. 176) und später Landolt (Opt. Drehungsvermögen S. 52 u. 87) diesen Uebelstand beleuchtet haben, findet man noch oft dergleichen theils unvollständige, theils fehlerhafte Angaben, z. B. in dem neulich erschienenen „Handbuch der organischen Chemie“ von Beilstein.

[2]) Opt. Drehungsvermögen S. 219.

u. Haensch (in Berlin) bestimmt. Der Apparat trägt nur Gradtheilung auf der einen Seite, allein durch Versuche mit umkrystallisirtem Rohrzucker habe ich mich davon überzeugt, dass die Drehungen mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt werden, wenn die abgelesenen Winkel nicht sehr klein sind. Bei jedem Versuche wurde die Drehung mehrmals beobachtet, bei nicht völlig klaren Flüssigkeiten bis zehnmal oder darüber, und der Nullpunkt wurde in der Regel sowohl vor als nach jedem Versuche durch mehrere Ablesungen bestimmt.

Die Versuche über das Drehungsvermögen der Weinsäure wurden bei drei verschiedenen Temperaturen angestellt, so nahe als möglich an 10°, 20° und 30°, und durch Interpolation wurde der Drehungswinkel für diese Temperaturen genau berechnet. Es wird auf diese Weise das Drehungsvermögen für die fragliche Temperatur (z. B. für die gewöhnlich benutzte Normaltemperatur 20°) mit grösserer Sicherheit bestimmt, weil sich jetzt der Einfluss der Temperatur in jedem einzelnen Falle herausstellt, ein Einfluss, der so beträchtlich sein kann, dass z. B. für eine 50procentige Weinsäurelösung ein Fehler von 1° in der Ablesung der Temperatur einen Fehler von fast 2 Proc. in der Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens $(\alpha)_D$ geben würde. Es wird also hier nicht nothwendig sein, die Temperatur in jedem Versuche ganz genau auf denselben Punkt zu bringen, und ferner wird aus dem Folgenden hervorgehen, dass derartige dreifache Bestimmungen bei Untersuchungen, wo die Gleichgewichtsverhältnisse von der Temperatur unabhängig sind, für das gefundene Resultat eine grössere Garantie darbieten, indem die Ablesung auf drei verschiedenen Stellen der Scala stattfindet. — Die Herstellung constanter Temperatur für jede einzelne Bestimmung geschah auf gewöhnliche Weise durch einen, die Röhre umgebenden und von Wasser durchströmten Wassermantel, und die Angabe des in den Wasserstrom eintauchenden Thermometers wurde nach einem Normalthermometer corrigirt.

Zufolge der Formel:

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha_D \, . \, 100}{l \, . \, p \, . \, d}$$

muss man zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens für die Natriumlinie D neben dem Drehungswinkel α_D noch die folgenden Werthe kennen: die Röhrenlänge l, den Procentgehalt p der Lösung und das specifische Gewicht derselben, d, auf Wasser von 4^0 bezogen. Die Röhrenlänge war bei allen Versuchen 2 Decimeter. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Wägung bestimmt, indem gewogene Mengen der Weinsäure in einer gewogenen Wassermenge gelöst wurden, woraus sich der Procentgehalt gleich berechnen lässt. Das specifische Gewicht wurde durch die Westphal'sche Senkwage[1]) ermittelt, welche 3 Decimalen angiebt und noch eine Schätzung der vierten gestattet; ich habe deshalb das spec. Gewicht mit 4 Decimalen angeführt, von welchen jedoch die vierte immer 5 oder 0 ist. Der Apparat ist aber auf Wasser von 15^0 berechnet, und der wahre Werth wird deshalb um 0,1 Proc. niedriger, weil das spec. Gewicht des Wassers bei 15^0 0,999 beträgt. Die Angaben des Apparates bedürfen somit einer Correction; doch habe ich mich darauf beschränkt, eine Einheit von der dritten Decimale abzuziehen; eine genauere Berechnung würde nämlich illusorisch sein, nicht allein mit Rücksicht auf den verwendeten Apparat selbst, sondern auch weil die polarimetrischen Bestimmungen in den meisten Fällen sich nicht einmal annähernd mit einer entsprechenden Genauigkeit ausführen lassen. In chemisch-physikalischen Untersuchungen muss man sich ja überhaupt oft mit einer Genauigkeit von $^1/_2$ Proc. begnügen.

Die unten stehenden Tabellen enthalten die Versuche über das spec. Drehungsvermögen der Weinsäure in wässerigen Lösungen, welche bez. 50, 40, 30 und 20 Proc. Weinsäure enthalten.

---

[1]) Die Lösung wurde hier auf die richtige Temperatur dadurch gebracht, dass das kleinere, die Flüssigkeit enthaltende Gefäss in einem grösseren Behälter mit Wasser von der fraglichen Temperatur angebracht wurde.

Weinsäure, $C_4H_6O_6$. $(\alpha)_D$ bei 10°.

p	d	$c = pd$	α_D	$(\alpha)_D$ gefunden	$(\alpha)_D$ ber. aus (Ia)	Differenz
50,00	1,2745	63,725	7,54°	5,92°	5,93°	— 0,01°
40,00	1,2115	48,460	7,40	7,63	7,58	+ 0,05
30,00	1,1535	34,605	6,34	9,16	9,22	— 0,06
20,00	1,0975	21,950	4,78	10,89	10,87	+ 0,02

Eine graphische Darstellung der gefundenen Werthe zeigt, dass das spec. Drehungsvermögen für einen Procentgehalt von 20—50 sich durch eine lineäre Formel ausdrücken lässt. Wenn man nämlich die Werthe von $(\alpha)_D$ als Ordinaten einer Curve construirt, deren Abscissen die entsprechenden Werthe von p sind, werden alle vier Punkte der Curve in einer geraden Linie liegen. Die Berechnung giebt ferner, dass die grösste Annäherung durch die folgende Formel ausgedrückt wird:

[Ia] . . . . $(\alpha)_D^{10^\circ} = 14{,}154 - 0{,}1644\, p$

und setzen wir hier $p = 100 - q$, wo q die Wassermenge der Lösung (in Procenten) angiebt, so erhalten wir:

[Ib] . . . . . $(\alpha)_D^{10^\circ} = -2{,}286 + 0{,}1644\, q$.

Die aus diesen Formeln berechneten Werthe von $(\alpha)_D$ sind in der sechsten Verticalreihe angeführt, und die Uebereinstimmung ist aus den kleinen, in der letzten Reihe verzeichneten Differenzen ersichtlich.

Weinsäure. $(\alpha)_D$ bei 20°.

p	d	c	$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ gefunden	$(\alpha)_D$ berechnet	Differenz
50,00	1,2670	63,350	9,32°	7,36°	7,38°	— 0,02°
40,00	1,2065	48,260	8,64	8,95	8,91	+ 0,04
30,00	1,1495	34,485	7,18	10,41	10,45	— 0,04
20,00	1,0945	21,890	5,25	11,99	11,98	+ 0,01

Auch hier wird die Curve lineär, und die Berechnung giebt:

[IIa] . . . . . $(\alpha)_D^{20^\circ} = 15{,}050 - 0{,}1535\, p$

[IIb] . . . . . $= -0{,}300 + 0{,}1535\, q$

Weinsäure. $(\alpha)_D$ bei 30°.

p	d	c	$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ gefunden	$(\alpha)_D$ berechnet	Differenz
50,00	1,2600	63,000	10,87°	8,63°	8,64°	− 0,01°
40,00	1,2015	48,060	9,72	10,11	10,07	+ 0,04
30,00	1,1460	34,380	7,87	11,44	11,50	− 0,06
20,00	1,0905	21,810	5,65	12,95	12,93	+ 0,02

Die Curve wird lineär, wie in den zwei vorhergehenden Fällen, und die Berechnung giebt die Formeln:

$$(\alpha)_D^{30^\circ} = 15{,}784 - 0{,}1429\,p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad [\text{III a}]$$
$$= 1{,}494 + 0{,}1429\,q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad [\text{III b}]$$

Dass der Einfluss der Temperatur mit wachsender Verdünnung immer geringer wird, ergiebt sich aus der folgenden Vergleichung der Werthe:

	$p=50$	Diff.	$p=40$	Diff.	$p=30$	Diff.	$p=20$	Diff.
10°	5,92		7,63		9,16		10,89	
		1,44		1,32		1,25		1,10
20°	7,36		8,95		10,41		11,99	
		1,27		1,16		1,03		0,96
30°	8,63		10,11		11,44		12,95	
$(\alpha)_D^{30^\circ} - (\alpha)_D^{10^\circ}$		2,71		2,48		2,28		2,06

Der absolute Werth der Differenz wird mit wachsender Verdünnung geringer, obgleich das specifische Drehungsvermögen selbst mit der Verdünnung stark zunimmt.

Allein, auch mit wachsender Temperatur wird der Einfluss der Wärme etwas geringer. Aus der letzten Tabelle geht nämlich hervor, dass ca. 53 Proc. der ganzen Zunahme an Drehungsvermögen auf die ersten 10 Grad fallen, 47 Proc. auf die letzten. Man findet nämlich:

$$144 : 271 = 0{,}53$$
$$132 : 248 = 0{,}53$$
$$125 : 228 = 0{,}55$$
$$110 : 206 = 0{,}53.$$

Dieses Verhältniss ist zu beachten, wenn man durch Interpolation Werthe für andere Temperaturen berechnen

will, so wie es nothwendig sein wird, wenn die hier gefundenen Resultate zur Deutung der unten stehenden Versuche über die Constitution gemischter Lösungen benutzt werden sollen. Die folgenden Versuche sind nämlich der Bequemlichkeit wegen nicht bei 10°, 20° und 30°, sondern bei 15°, 20° und 25° ausgeführt worden, und die Bestimmungen für 15° und 25° setzen somit eine Berechnung der entsprechenden Werthe für reine wässrige Weinsäurelösungen voraus. Man erhält:

[IVa] . . . . . $(\alpha)_D^{15^\circ} = 14,615 - 0,1588\,p$

[IVb] . . . . . $= -1,265 + 0,1588\,q$

[Va] . . . . . $(\alpha)_D^{25^\circ} = 15,429 - 0,1840\,p$

[Vb] . . . . . $= 0,629 + 0,1480\,q$

Wird auf diese Weise $(\alpha)_D$ für die in den Versuchen benutzten vier Lösungen berechnet, so gelangt man zu der folgenden Zusammenstellung, welche in anschaulicher Weise die grosse Empfindlichkeit der Weinsäure gegen Aenderungen der Concentration und der Temperatur zeigt:

Weinsäure, $C_4H_6O_6$. $(\alpha)_D$.

p	10°	15°	20°	25°	30°
50,00	5,93°	6,67°	7,38°	8,03°	8,64°
40,00	7,58	8,26	8,91	9,51	10,07
30,00	9,22	9,85	10,45	10,99	11,50
20,00	10,87	11,44	11,98	12,47	12,93

Wie schon oben berührt, weichen diese Werthe beträchtlich von den älteren Bestimmungen ab. Eine Vergleichung mit den von Krecke[1]) gefundenen Werthen für $p = 20$ zeigt:

	Krecke	Thomsen	Differ.
10°	9,96°	10,87°	− 0,91°
20°	11,57	11,98	− 0,41
30°	12,49	12,93	− 0,44

Die von Krecke gefundenen Zahlen sind durchgängig zu klein, bis auf $8^1/_2$ Proc. des Werthes des specifischen Drehungsvermögens. Arndtsen[2]) aber findet (für 24°) die

[1]) Archives Néerlandaises 7, 102 (1872).

[2]) Ann. Chim. Phys. [3] 54, 411 (1858).

Werthe bis auf 5 Proc. zu gross. Eine Vergleichung zeigt nämlich:

	Arndtsen	Thomsen	Differ.
$p = 50$	8,16°	7,90°	+ 0,26°
40	9,83	9,39	+ 0,44
30	11,29	10,88	+ 0,41
20	12,43	12,37	+ 0,06

Bei grösseren Versuchsreihen ist es sowohl am bequemsten, als auch am genauesten, eine grössere Menge der Weinsäure auf einmal in einer gewogenen Wassermenge zu lösen und aus der so dargestellten Lösung die für die verschiedenen Versuche nöthigen Quantitäten abzuwägen. Ein solches Verfahren setzt aber voraus, dass die Weinsäurelösung sich in einer gewissen Zeit unverändert hält; zwar weiss man, dass concentrirte Weinsäurelösungen sich lange klar und anscheinend unverändert halten können, erstreckt sich aber die Unveränderlichkeit auch auf die optische Activität? Um diese Frage zu beantworten, habe ich die früher bestimmte 50procent. Weinsäurelösung (S. 215) von Neuem untersucht, nachdem sie 20 Monate hindurch in einer verschlossenen Flasche gestanden hatte. Das Resultat war folgendes:

Weinsäure ($p = 50,0$), 20 Monate aufbewahrt.

	d	c	α_D	$(\alpha)_D$
15°	1,2705	63,525	8,48°	6,68°
20°	1,2665	63,325	9,32	7,36
25°	1,2635	63,175	10,11	8,00

Das specifische Drehungsvermögen einer Lösung der Weinsäure in ihrem gleichen Gewicht Wasser hatte sich also 20 Monate hindurch völlig unverändert erhalten; $(\alpha)_D$ war nämlich bei 20° ganz dasselbe wie vorher, und die bei 15° und 25° gefundenen Werthe schliessen sich genau den in der Tabelle S. 216 aufgeführten Zahlen an.

Weinsäure und Citronensäure.

Die bisher besprochenen Versuche sind mit reinen wässrigen Weinsäurelösungen ausgeführt. Enthält aber die

Lösung ausser der Weinsäure noch einen dritten Körper, so werden die Verhältnisse complicirter. Verhältnissmässig gering ist jedoch diese Complication, wenn die neue Substanz ohne chemische Einwirkung auf die Weinsäure ist[1]), so wie es unter Anderem mit der Citronensäure der Fall ist, welche sich auch wegen ihrer grossen Löslichkeit für derartige Untersuchungen vorzüglich eignet. Ich habe deshalb das optische Drehungsvermögen der Weinsäure in Systemen von Weinsäure, Citronensäure und Wasser mit wechselnden Mengen dieser drei Bestandtheile untersucht. Es sollte sich aus diesen Versuchen herausstellen, ob das spec. Drehungsvermögen, welches natürlich, wie vorher, aus dem Drehungswinkel, dem spec. Gewicht und der Procentmenge der Weinsäure p berechnet wird, ausschliesslich von diesem p abhänge (in welchem Falle es gleichgültig wäre, ob der übrige Theil der Lösung mehr Wasser und weniger Citronensäure enthält, oder das Umgekehrte der Fall ist); es würden dann die Formeln Ia—Va noch gültig sein. Wahrscheinlicher war doch die Annahme, dass das spec. Drehungsvermögen ein Ausdruck der Zusammensetzung derjenigen wässrigen Weinsäurelösung ist, welche zu Stande kommt, wenn die beiden Säuren sich in die disponible Wassermenge nach einem bestimmten Gesetz theilen. Die Versuche haben diese letzte Annahme bestätigt und zu dem einfachen Resultat geführt, dass die beiden Säuren sich in die Wassermenge im einfachen Verhältnisse ihrer Mengen theilen. Die wässrige Lösung wird somit ein Gemisch gleich starker Lösungen von Weinsäure und Citronensäure.

Die Versuche wurden bei 15°, 20° und 25° mit sechs verschiedenen Lösungen ausgeführt, deren drei 50 Procent gelöster Substanz enthielten, theils gleich grosse Mengen der beiden Säuren, theils $^2/_3$ Weinsäure und $^1/_3$ Citronen-

[1]) Diese Bedingung bleibt wohl oft unerfüllt, selbst wo man eine Verbindung der Weinsäure mit der fraglichen Substanz noch nicht isolirt hat, und ohne Zweifel besitzen wir eben in dem optischen Verhalten der gemischten Lösungen ein Mittel, um die Existenz der gleichen Verbindungen constatiren zu können, vergl. S. 230.

säure, und theils umgekehrt; die drei übrigen Versuche wurden in ähnlicher Weise variirt, nur mit grösseren Wassermengen. Bei 15° war das Resultat folgendes:

Weinsäure und Citronensäure. $(\alpha)_D$ bei 15°.

	Procent Weinsäure $= p$	Procent Citronensäure $= p'$	Procent Wasser $= q$	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q' aus [IVb] ber.
1	25,00	25,00	50,00	1,2455	31,144	4,22°	6,77°	50,60
2	33,33	16,67	50,00	1,2525	41,749	5,60	6,70	50,18
3	16,66	33,34	50,00	1,2365	20,606	2,78	6,74	50,42
4	14,98	14,98	70,04	1,1370	17,038	3,29	9,64	68,70
5	16,67	8,33	75,00	1,1155	18,591	3,95	10,68	74,90
6	8,33	16,67	75,00	1,1085	9,237	1,91	10,32	72,95

Geht man von der zuerst besprochenen Möglichkeit aus, dass $(\alpha)_D$ von p auf dieselbe Weise, wie in einer reinen Weinsäurelösung abhänge, so müsste die Formel IVa noch gültig sein, und man würde dann p berechnen können, wenn $(\alpha)_D$ bekannt ist. Wie wenig die durch eine solche Berechnung gefundenen Zahlen mit den wirklichen übereinstimmen, wird aus der folgenden Zusammenstellung hervorgehen, wo die berechneten Werthe von p in der dritten Verticalreihe verzeichnet sind.

	p	Ber. aus IVa.	$p+p'$
1	25,0	49,4	50,0
2	33,3	49,8	50,0
3	16,7	49,6	50,0
4	15,0	31,3	30,0
5	16,7	25,1	25,0
6	8,3	27,0	25,0

Der aus der Formel IVa berechnete Werth entspricht aber genau der ganzen Menge gelöster Substanz $p+p'$ (letzte Verticalreihe), oder mit anderen Worten: diejenige Weinsäurelösung, wovon die optische Activität der Flüssigkeit herrührt, besitzt dieselbe Stärke, wie die ganze gemischte Lösung; diese letzte besteht also aus zwei gleich starken Lösungen von Weinsäure und Citronensäure. Indem

$$q = 100 - (p + p'),$$

$(\alpha)_D$ bei 20°.

Lös.-Nr.	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q'
7	1,1560	28,900	4,47°	7,73°	52,32
8	1,1915	39,707	5,99	7,54	51,10
9	1,1220	18,691	2,88	7,70	52,12
10	1,0910	16,358	3,37	10,32	69,19
11	1,0895	18,150	4,05	11,15	74,58
12	1,0605	8,831	1,95	11,07	74,06

$(\alpha)_D$ bei 25°.

Lös.-Nr.	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q'
7	1,1530	28,825	4,78°	8,30°	51,81
8	1,1885	39,608	6,46	8,16	50,86
9	1,1180	18,625	3,12	8,37	52,31
10	1,0885	16,321	3,54	10,85	69,06
11	1,0875	18,117	4,23	11,67	74,60
12	1,0575	8,806	2,06	11,68	74,65

Nr.	q' aus $(\alpha)_D$ nach den Formeln IVb, IIb und Vb berechnet				q	$q'-q$
	15°	20°	25°	Mittel.		
7	52,26	52,32	51,81	52,1	49,5	+ 2,6
8	51,11	51,10	50,86	51,0	49,6	+ 1,4
9	52,22	52,12	52,31	52,2	49,3	+ 2,9
10	68,97	69,19	69,06	69,1	69,7	— 0,6
11	74,86	74,58	74,60	74,7	74,8	— 0,1
12	74,46	74,06	74,65	74,4	74,7	— 0,3

In der letzten Tabelle ist die aus den Formeln IVb, IIb und Vb berechnete Wassermenge q' mit der wirklichen Wassermenge q zusammengestellt. Bei mässiger Concentration ist die Uebereinstimmung vollständig und die Essigsäure verhält sich hier wie die Citronensäure. Bei 50procent. Lösungen aber scheint sich das Resultat etwas zu compliciren, denn die Abweichungen sind hier grösser, als dass sie von Beobachtungsfehlern allein herrühren können.

Landolt hat im Jahre 1880[1]) einige Versuche über die Einwirkung der Säuren auf das optische Drehungsver-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 13, 2329 (1880).

mögen der Weinsäure publicirt. Er findet in allen Fällen eine Verminderung des specifischen Drehungsvermögens, grösser oder geringer. Diese Erscheinung erklärt sich aber, was die Essigsäure betrifft, durch meine oben besprochenen Beobachtungen; die fremde Säure legt nämlich Beschlag auf einen Theil des Wassers, wodurch die Weinsäurelösung stärker und ihr specifisches Drehungsvermögen $(\alpha)_D$ geringer wird. Auch die mitgetheilten Grössen stimmen mit den oben angeführten Resultaten überein. Die von Landolt besprochene wässrige Lösung von Weinsäure und Essigsäure hatte nämlich die folgende Zusammensetzung:

Weinsäure	10,64 Proc.	$= p$
Essigsäure	25,53 „	$= p'$
Wasser	63,83 „	$= q$

Für diese Lösung wurde bei 25° gefunden:

$$(\alpha)_D^{25^\circ} = 10,01^\circ.$$

Hieraus berechnet sich aber durch die Formel Vb:

$$q' = 63,39.$$

Weinsäure und Schwefelsäure.

Die verdünnte Schwefelsäure ist bekanntlich ohne chemische Einwirkung auf die Weinsäure bei gewöhnlicher Temperatur, und Landolt hat in der eben besprochenen Arbeit gezeigt, dass eine solche Einwirkung auch nicht durch Erwärmung auf 100° in zugeschmolzener Röhre stattfindet; denn ein Gemisch aus 1 Mol. Weinsäure, 6 Mol. Schwefelsäure und 50 Mol. Wasser wurde auf diese Weise 16 Stunden lang behandelt, ohne dadurch mehr als 1 Proc. seines specifischen Drehungsmögens einzubüssen. Das Schwefelsäure enthaltende Gemisch bestand diese Probe besser als die übrigen, in den Versuchen verwendeten Gemische von Weinsäure mit Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure, und die Schwefelsäure musste deshalb für Versuche über die Constitution gemischter Lösungen besonders geeignet sein.

Es begegnet uns aber hier die Frage: Wie sind die Hydrate in die Rechnung einzuführen? Können diese als Hydrate in der wässrigen Lösung existiren, oder ist das

chemisch gebundene Wasser hier als Lösungswasser zu berechnen?

Diese Frage hat schon im Vorhergehenden für die Citronensäure ihre Antwort gefunden; diese Säure enthält nämlich $8^1/_2$ Proc. Krystallwasser, und würde man dieses als Lösungswasser berechnen, dann würde man für alle sechs Lösungen zu grosse Werthe von q erhalten, durchschnittlich um 1,5 Einheiten, und die Uebereinstimmung würde sehr gering ausfallen. Und so ist es überhaupt Sache des Versuchs, zu entscheiden, welche Rolle das chemisch gebundene Wasser in jedem einzelnen Falle spielt. Von „Schwefelsäurehydraten", welche krystallisirt dargestellt worden sind, kennt man freilich ausser der Säure selbst („Schwefelsäurehydrat") nur die Verbindung $H_2SO_4 + H_2O$; allein als „das dritte Hydrat" wird bisweilen die Verbindung $H_2SO_4 + 2H_2O$ angeführt, weil eine derartige Zusammensetzung ungefähr dem Maximum von Contraction bei der Mischung von Schwefelsäure mit Wasser entspricht.[1])

Unter den von Landolt mitgetheilten Versuchen über Schwefelsäure und Weinsäure geben diejenigen Versuche, welche a. a. O. zuerst besprochen werden und mit Lösungen von der Zusammensetzung:

1 Mol. Weinsäure, 2 Mol. Schwefelsäure, 50 Mol. Wasser
und 1 „ „ 4 „ „ 50 „ „

ausgeführt sind, Werthe von $(\alpha)_D^{25^\circ}$, welche zwischen den Grenzen liegen, innerhalb welcher meine oben angegebenen Formeln gültig sind (siehe die Tabelle S. 218). Berechnen wir nun für diese Versuche auf gewöhnliche Weise die Wassermenge q' aus $(\alpha)_D^{25^\circ}$ vermittelst der Formel Vb:

$$(\alpha)_D^{25^\circ} = 0,629 + 0,1480\,q',$$

so erhält man:

Procent Weinsäure $= p$	Procent H_2SO_4 $= p'$	Procent Wasser $= q_0$	$(\alpha)_D^{25^\circ}$	q' aus Vb berechnet	$q_0 - q'$
12,04	15,73	72,23	10,56°	67,10	+ 5,13
10,40	27,18	62,41	8,27	51,63	+10,78

[1]) Gmelin-Kraut, Handbuch I, 2, S. 205.

Es treten hier Abweichungen ein, wie es für die Citronensäure der Fall sein würde, wenn wir diese als wasserfrei berechnen wollten, allein für die Schwefelsäure sind die Differenzen weit grösser. Hier ist also zu viel Wasser als Lösungswasser (q_0) berechnet worden, und die Werthe von q_0 in der Tabelle enthalten somit eine gewisse Menge chemisch gebundenen Wassers. Wie viel dieses pro Molekül ausmacht, finden wir aus der Formel:

$$\frac{x}{98} = \frac{q_0 - q'}{p'}.$$

Versuch Nr. 1 giebt $x = 32,0$
„ „ 2 „ $x = 38,9$ } Mittel 35,45.

Der Mittelwerth 35,45 entspricht sehr nahe $2\,H_2O = 36,0$, und die Zusammensetzung der Schwefelsäure in dem vorliegenden Falle ist also $H_2SO_4 + 2\,H_2O$. Dasselbe resultirt aus meinen unten angeführten vier Versuchen mit Weinsäure, Schwefelsäure und Wasser in wechselnden Mischungsverhältnissen, welche Versuche auf ähnliche Weise wie die mit Citronensäure und mit Essigsäure ausgeführt sind.

Weinsäure und Schwefelsäure. $(\alpha)_D$ bei 15°.

Lös.-Nr.	Procent Weinsäure $= p$	Procent SO_6H_8 $= p'$	Procent Wasser $= q$	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q' aus IVb berechn.
13	33,29	17,10	49,61	1,2770	42,510	5,38°	6,32°	47,79
14	16,21	25,64	58,15	1,2240	19,845	3,23	8,14	59,21
15	22,20	11,40	66,40	1,1740	26,059	4,85	9,32	66,63
16	12,44	12,87	74,69	1,1275	14,029	3,00	10,67	75,18

$(\alpha)_D$ bei 20°.

Lös.-Nr.	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q'
13	1,2735	42,394	5,91°	6,97°	47,34
14	1,2210	19,796	3,43	8,65	58,33
15	1,1710	25,992	5,12	9,84	66,08
16	1,1250	13,998	3,16	11,28	75,41

$(\alpha)_D$ bei 25°.

Lös.-Nr.	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q'
13	1,2695	42,260	6,45°	7,63°	47,28
14	1,2180	19,747	3,67	9,29	58,51
15	1,1685	25,936	5,37	10,34	65,64
16	1,1230	13,973	3,28	11,73	75,01

Die Uebereinstimmung zwischen Versuch und Berechnung ist aus der folgenden Tabelle, welche auch die Resultate der zwei oben besprochenen Landolt'schen Versuche enthält, ersichtlich:

Nr.	q' aus $(\alpha)_D$ nach IVb, IIb und Vb berechnet				q	$q'-q$
	15°	20°	25°	Mittel		
13	47,79	47,34	47,28	47,5	49,6	— 2,1
Landolt 2			51,63	51,6	52,4	— 0,8
14	59,21	58,33	58,51	58,7	58,2	+ 0,5
15	66,63	66,08	65,64	66,1	66,4	— 0,3
Landolt 1			67,10	67,1	66,5	+ 0,6
16	75,18	75,41	75,01	75,2	74,7	+ 0,5

Der Versuch Nr. 13, wo die Wassermenge nur circa 50 Proc. beträgt, zeigt eine ähnliche Abweichung, wie die entsprechenden Versuche mit Essigsäure (S. 224). In allen übrigen Versuchen stimmen q und q' genau überein, und die kleinen Differenzen gehen bald auf die eine, bald auf die andere Seite.

Es ist also die hexavalente Schwefelsäure, $S(OH)_6$, welche in den wässrigen Lösungen der Säure SO_4H_2 auftritt. Bekanntlich ist Bourgoin[1]) schon im Jahre 1868 zu demselben Resultat gelangt, doch auf einem ganz anderen Wege. Er fand nämlich durch Elektrolyse von sehr verschiedenen wässrigen Lösungen der Schwefelsäure, dass diese die Säure immer in demselben Wasserbindungsgrad enthielten, und zwar als SO_6H_6, welche Verbindung durch den elektrischen Strom in SO_3, O_3 und H_6 zerlegt wurde.

[1]) Bull. soc. chim. [2] 9, 34 und 12, 434.

Es ist in diesem Zusammenhange von Interesse, die Versuche zu betrachten, welche Landolt mit concentrirten Lösungen von Weinsäure und Schwefelsäure ausgeführt hat. Die grösste Menge von Schwefelsäure, welche sich hier ohne chemische Aenderung der Weinsäure einbringen liess, war in einer Lösung von der folgenden Zusammensetzung enthalten:

Weinsäure	6,31	Proc.	1	Mol.
Wasser	64,21	„	32	„
Schwefelsäure	69,48	„	16,8	„

Man wird gleich bemerken, dass diejenige Zusammensetzung, welche hier nach der Angabe Landolt's die Grenze bildet, annähernd der Formel SO_6H_6 entspricht, was aus dem oben Entwickelten leicht erklärlich ist. Eine concentrirtere Schwefelsäure würde nämlich als eine Art Anhydrid ihre wasserentziehende Wirkung auf die Weinsäure selbst ausüben und dieselbe dadurch zerlegen können. Derjenige Werth von $(\alpha)_D^{25°}$, welcher in diesem Grenzversuche gefunden ist, entspricht nicht mehr der oben benutzten Formel Vb, was u. A. darin seine Ursache haben kann, dass es sich hier nicht mehr um eine wässrige Lösung, sondern um eine Lösung der Weinsäure in Schwefelsäure handelt.

Die optische Untersuchung gemischter Lösungen von sehr verschiedener Zusammensetzung hat also gezeigt:

1) dass die gelösten Substanzen das Wasser unter sich im Verhältniss ihrer Mengen theilen und dadurch gleich starke Lösungen bilden. Dieses Resultat ist so einfach, dass es ohne Zweifel von einem allgemeinen Gesetz herrührt; und

2) dass die Gegenwart gewisser Hydrate in wässrigen Lösungen sich constatiren, und die chemisch gebundene Wassermenge sich berechnen lässt, wenn man den Einfluss der fraglichen Substanz auf das specifische Drehungsvermögen der Weinsäure in wässriger Lösung ermittelt.

Die besprochene Methode zur Berechnung der chemisch gebundenen Wassermenge, welche jedenfalls verwendbar ist,

wo das Resultat bei variirenden Versuchsbedingungen constant bleibt, wird sich gewiss auch auf andere Substanzen, als die hier erwähnten, anwenden lassen. Zur Untersuchung der Salze wird man doch nicht die Weinsäure selbst benutzen können, weil dann immer partielle Zersetzung eintreten würde; man kann aber dann die Säure durch das entsprechende weinsaure Salz ersetzen. Doch wird die Aufgabe hier leicht complicirter Art, theils wegen des Wassergehaltes dieses Salzes selbst, theils weil die Salze wahrscheinlich oft bei verschiedener Concentration mit verschiedenem Wassergehalt auftreten.

Man wird nun in gewissen Fällen durch polarimetrische Untersuchung ermitteln können, ob zwei Körper in wässriger Lösung chemisch auf einander einwirken, indem die Resultate der Versuche dann mehr oder weniger von der einfachen Berechnung abweichen werden. Verwenden wir dieses auf eine optisch active Säure und ihre normalen Salze, so gelangen wir zu einer Untersuchung der Frage, ob die sauren Salze als solche in wässriger Lösung existiren können. Entsprechende Untersuchungen lassen sich mit den Doppelsalzen ausführen, sowie auch mit Lösungen der normalen Salze, welche einen Ueberschuss der Basis enthalten. In einer folgenden Mittheilung werde ich einige Beispiele derartiger Anwendungen des optischen Drehungsvermögens näher besprechen.

Gjelsted, im Juni 1885.

Ueber Natriumfulminat;

von

Alex. Ehrenberg.

Vor längerer Zeit[1]) berichteten Carstanjen und ich über Reductionsversuche, welche mit Knallquecksilber angestellt wurden zum Zwecke, durch die dabei auftretenden Produkte die gegenseitigen Beziehungen von Stickstoff und Kohlenstoff in der Knallsäure aufzuklären. Dabei hatte sich heraus-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 241.

gestellt, dass Natriumamalgam auf Knallquecksilber nur unter Ersetzung des Quecksilbers durch Natrium reagire, der organische Complex aber unangegriffen bleibe. Das so erhaltene Natriumsalz lieferte uns aber bei der Analyse Zahlen, welche nicht auf Natriumfulminat stimmten; die bedeutende Explosivität dieses Salzes hatte uns später an der weiteren Verfolgung gehindert. Ich habe mich in der letzteren Zeit noch mit diesem Produkte beschäftigt, und ist es mir auch gelungen, das Salz selbst rein darzustellen. Lässt man die wasserhelle Flüssigkeit, welche durch Reduction des Knallquecksilbers mittelst Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser entsteht, über Kalk und concentrirter Schwefelsäure (in kleinen Portionen auf Uhrgläsern) langsam verdunsten, so scheiden sich farblose glänzende Prismen aus, welche durch Erhitzen und im trocknen Zustande beim Reiben äusserst heftig explodiren. Die Krystalle wurden durch Abgiessen der Lauge und Abwaschen mit absolutem Alkohol rein erhalten und auf Fliesspapier oberflächlich getrocknet. Mehrmals explodirte die zum Verdunsten über Schwefelsäure aufgestellte Salzmasse ohne äussere Ursache von selbst unter vollständiger Zertrümmerung des Exsiccators, jedoch passirte dies stets nur beim Verdunsten des Rohproduktes, die isolirten gereinigten Krystalle des Natriumfulminates explodirten beim völligen Entwässern über Schwefelsäure nie mehr. Zur Reindarstellung der Krystalle ist es Erforderniss, keinen zu grossen Ueberschuss von Natrium bei der Reduction anzuwenden und ferner der Bildung von Natriumcarbonat durch Verdunstenlassen in kohlensäurefreier Atmosphäre vorzubeugen. Die so erhaltenen prismatischen Krystalle sind reines Natriumfulminat von der Zusammensetzung: $C_2N_2O_2Na_2 + 2H_2O$. Bei längerem Stehen über Kalk und Schwefelsäure werden die Krystalle undurchsichtig weiss und zerfallen, indem sie die zwei Moleküle Krystallwasser verlieren.

Analysen des Salzes: $C_2N_2O_2Na_2 + 2H_2O$:

0,463 Grm. Substanz gaben 0,3944 Grm. Na_2SO_4.
0,502 „ „ „ 0,4267 „ „
0,8184 Grm. verloren 0,1785 Grm. H_2O.
0,7621 „ „ 0,1661 „ „

	Berechnet.	Gefunden.	
Na	= 27,71 %	27,60	27,52
H_2O	= 21,687 „	21,81	21,795

Analysen des wasserfreien Salzes: $C_2N_2O_2Na_2$:

0,640 Grm. Substanz gaben 0,698 Grm. Na_2SO_4 = 35,33 % Na.
0,596 „ „ „ 0,657 „ „ = 35,71 „ „
Für $C_2N_2O_2Na_2$ berechnen sich: 35,384 % Na.

Zur Natriumbestimmung wurde das Salz in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt, verdampft, getrocknet und geglüht.

Lässt man die Flüssigkeit, welche durch Eintragen von Natriumamalgam zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber entsteht, stehen, nachdem das Knallquecksilber gerade verschwunden ist, man also etwa die Hälfte der zur völligen Entfernung des Quecksilbers nöthigen Quantität Natriumamalgams zugesetzt hat, so krystallisirt nach einiger Zeit ein Salz aus, welches Quecksilber und Natrium enthält. Dasselbe krystallisirt in grossen, farblosen Blättern und löst sich leicht in Wasser. Dasselbe wurde auf Gypsplatten abgesaugt und direct analysirt. Beim Trocknen über Schwefelsäure zerfällt es zu einem Pulver, es enthält demnach Krystallwasser. Es ist bei Weitem weniger explosiv, als das Natriumsalz, es verhält sich etwa wie Knallquecksilber.

Das krystallisirte Salz besitzt die Zusammensetzung:

$$Na_2C_2N_2O_2 + HgC_2N_2O_2 + 4H_2O.$$

Beim Trocknen verliert es sämmtliches Krystallwasser.

Diese Verbindung enthält: 14,81 % H_2O
41,15 „ Hg
9,465 „ Na.

Analysen des Natrium-mercuro-fulminats:

1,202 Grm. Substanz gaben 0,1795 Grm. H_2O = 14,930 % H_2O und
0,5550 „ HgS = 39,810 „ Hg und
0,3427 „ Na_2SO_4 = 9,230 % Na.
1,305 Grm. Substanz gaben 0,1960 Grm. H_2O = 15,020 % H_2O und
0,6022 „ HgS = 39,780 „ Hg.
4,735 Grm. Salz gaben 1,1064 Grm. NaCl = 9,180 % Na.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Natriummercurofulminats mit wenig verdünnter Säure, so scheidet sich Knallquecksilber als weisses Krystallpulver ab, während sich Cyanwasserstoffsäure durch den Geruch bemerkbar macht. Das Knallquecksilber erwies bei der Analyse als völlig rein:

2,1405 Grm. desselben lieferten 1,7460 Grm. HgS, entsprechend 70,320 % Hg.
Knallquecksilber enthält 70,422 % Hg.

Knallquecksilber löst sich beim Erwärmen in Knallnatronlösung leicht auf, und beim Erkalten erhält man ebenfalls die grossen farblosen Krystallblätter, welche beim Auflösen in Wasser und Ansäuern mit verdünnter Säure das Knallquecksilber wieder abscheiden, also jedenfalls dasselbe Salz darstellen.

Bei der Zersetzung des Natriummercurofulminats mit Salzsäure erhält man nach Entfernung des Quecksilbers aus

der Lösung ein Gemisch von Chlornatrium, Chlorammonium und Hydroxylammoniumchlorid; wie bei der Zersetzung des Natriumfulminats macht sich auch hier während der Einwirkung von Salzsäure der Geruch nach Cyanwasserstoffsäure bemerkbar.

Das Natriumfulminat ist äusserst leicht zersetzlich, dampft man die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade ein, so färbt sie sich bald gelb und wird zuletzt bräunlich-roth; auch beim Stehen an der Luft unterliegt sie dieser Veränderung, dabei nehmen die explosiven Eigenschaften wesentlich ab. Wahrscheinlich wird diese Zersetzung durch den Kohlensäuregehalt der Luft hervorgerufen, denn wenn man Kohlensäure in die Lösung direct einleitet, so verbleibt beim Verdampfen eine Salzmasse, welche absolut keine explosiven Eigenschaften mehr zeigt. Es hat sich kohlensaures Natrium gebildet und eine gelbliche Masse, welche sich durch Lösungsmittel nicht isoliren liess.

Die Lösung des Knallnatrons wurde der Elektrolyse unterworfen in der Hoffnung, aus den Zersetzungsprodukten einen Schluss auf die Zusammensetzung der Knallsäure ziehen zu können. Diese Zersetzung wurde in dem von G. Wiedemann[1]) angegebenen Apparate vorgenommen, welcher gestattet, sowohl die Flüssigkeiten, als die entwickelten Gase an Kathode und Anode getrennt zu untersuchen; zur Zersetzung wurde eine Batterie von 4 Bunsenelementen angewendet. Sofort nach Schluss der Kette beginnt an der Kathode eine lebhafte Wasserstoffentwickelung, welche während der ganzen Dauer des Versuchs gleich bleibt; eine eudiometrische Analyse ergab die völlige Reinheit des Wasserstoffgases. Die Flüssigkeit in der Zersetzungszelle an der Kathode enthält nach Beendigung des Versuchs (nach etwa 8 Stunden) nur Natron gelöst. An der Anode ist zuerst längere Zeit keine Gasentwickelung zu bemerken, nach etwa einstündigem Schluss der Kette beginnt sie auch hier und wird im Laufe der Zeit immer bedeutender; die Flüssigkeit färbt sich dabei nach und nach dunkel, wird zuletzt trübe und scheidet braune Flocken aus, während die Flüssigkeit selbst dabei heller wird. Die Flüssigkeit enthielt, wie die Untersuchung lehrte, kohlensaures Ammon, Cyanammonium und eine braune humusartige Substanz, welche wohl als Oxydationsprodukt der Cyanwasserstoffsäure zu betrachten ist. Das an der Anode auftretende Gasgemisch ändert im

[1]) G. Wiedemann, Elektricität. 1883, II, S. 476.

Laufe des Processes seine Zusammensetzung. Es wurden deshalb die innerhalb einer Stunde ausgeschiedenen Quantitäten (ca. 200 Ccm.) getrennt aufgefangen, und Proben davon analysirt. Die Absorptionsanalysen wurden nach der von Hempel in seinen „Neue Methoden zur Untersuchung der Gase“ [1]) gegebenen Methode über Quecksilber ausgeführt, da diese ein rasches Arbeiten gestattet. Aus den analytischen Daten ergab sich, dass zunächst nur Sauerstoff entwich; hierauf trat neben dem Sauerstoff noch Kohlenoxyd, Stickoxydul und Stickstoff auf; im weiteren Verlaufe gesellte sich Kohlensäure hinzu, und diese nahm dann immer mehr zu, so dass gegen Ende des Processes fast nur Kohlensäure (mit geringen Mengen Cyanwasserstoffsäure) entwickelt wurde.

Das Knallnatron wird also bei der Elektrolyse zunächst in Säure und Base gespalten, und die erstere unterliegt an der Anode einer Zersetzung durch Einwirkung von Wasser und Sauerstoff. Das Auftreten von Cyanwasserstoffsäure als Oxydationsprodukt der Knallsäure lässt sich mit der Annahme der Gegenwart von Oxyimid: NOH leicht in Einklang bringen. Das auftretende Stickoxydul dürfte auf Rechnung von intermediär gebildetem Hydroxylamin zu bringen sein.

Die gleichen Hauptprodukte: Ammoniak, Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure, erhält man auch bei der Oxydation des Knallnatrons mit Wasserstoffsuperoxyd (3 $^0/_0$ Lösg.).

Lässt man nämlich Knallnatronlösung mit dem gleichen Volum einer Wasserstoffsuperoxydlösung 24 Stunden stehen, so sind die explosiven Eigenschaften völlig verschwunden, und man erhält beim Eindampfen eine Salzmasse, in der sich kohlensaures Natron und Ammon, sowie Cyanwasserstoffsäure mit Leichtigkeit nachweisen lassen.

Elementaranalytische Verbrennung von Gasen;

von

Demselben.

Im Laufe vorstehender Arbeit über Natriumfulminat war ich oftmals gezwungen, Gase zu untersuchen, deren eudiometrische Verbrennung in Folge eines Gehaltes an Oxydationsstufen des Stickstoffs keine genauen Resultate zu geben

[1]) Braunschweig 1880.

versprach. Ich habe deshalb zur Ermittelung des Procentgehaltes an Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff etc. versucht, dieselben ganz nach Art einer Elementaranalyse stickstoffhaltiger Substanzen zu verbrennen und zwar mit gutem Resultat. Es lassen sich auf diese Weise gasförmige Verbindungen, welche NO oder NO_2 enthalten, mit Leichtigkeit analysiren. Es handelt sich bei dieser Analyse nur um genaue Messung der zur Verbrennung zu benutzenden Gasquantität, und habe ich mir dazu eine Pipette angefertigt, welche auf Tafel III, Fig. 1 wiedergegeben ist.

Die Kugel *a* fasst circa 250—300 Ccm. und das anschliessende Rohr *b* ist in Millimeter getheilt. Die untere Oeffnung dieses Rohres kann durch einen gut schliessenden Gummistopfen *c* verschlossen werden. Ist das Rohr in dieser Weise verschlossen, so kann man durch Eingiessen von Quecksilber in das Trichterrohr *d* das Gas unter Druck stellen und durch den Hahn *e* nach Bedürfniss entweichen lassen. Soll das Gas abgemessen werden, so füllt man die Pipette mit Quecksilber und stellt sie in die Quecksilberwanne, so dass das äussere Niveau etwa bis *g* reicht; die Pipette füllt man mit dem zu untersuchenden Gase etwa bis *f*. Durch Einführen einer Kalikugel wird das Gas vollständig getrocknet und nun durch Ablesung der Niveaux unter Beobachtung von Barometerstand und Temperatur das Volumen bestimmt. Dasselbe wird dann auf 0^0 und 760 Mm. Barometerstand reducirt.

Die Pipette selbst ist genau calibrirt und der Werth der Theilstriche in Cubikcentimetern in der Calibrirtabelle vermerkt. Nach geschehenen Ablesungen verschliesst man die Pipette in der Wanne unter Quecksilber mit dem Gummistopfen, füllt das Rohr *d* mit Quecksilber und kann nach zweckmässiger Befestigung der Pipette in einem Stativ das Gas der Verbrennung unterwerfen. Zu diesem Zwecke wird das Rohrende *h* mittelst eines Gummischlauches mit dem Verbrennungsrohr verbunden, durch das Rohrende *i* (Schlüsselrohr des Dreiweghahnes *e*) wird trockne Luft oder bei Stickstoffbestimmungen Kohlensäure durch das Verbrennungsrohr geleitet und dann durch vorsichtiges Drehen des Dreiweghahnes *e* das in der Pipette enthaltene Gas durch das Verbrennungsrohr geleitet. In das Trichterrohr *d* wird Quecksilber nachgefüllt, um das Gas unter annähernd gleichem Druck zu halten. Nach vollendeter Verbrennung lässt man wieder trockne Luft oder Kohlensäure durch das Verbrennungsrohr streichen. Die Verbrennung verläuft so äusserst exact.

Ich habe unter Anderen salpetrigsaures Methyl verbrannt und gebe hier die erhaltenen Resultate.

Das salpetrigsaure Methyl war aus reinem Kaliumnitrit, Schwefelsäure und Methylalkohol — analog der für salpetrigsaures Aethyl von Feldhaus[1]) gegebenen Vorschrift — bereitet und nach längerem Entwickeln über Quecksilber aufgefangen.

Analysen des salpetrigsauren Methyls:

v_c = 153,9 Ccm. b_1 = 59 Mm. b = 734 Mm. t = 7°.
v_o = 133,3 Ccm. = 0,3640 Grm.
Diese gaben 71,6 Ccm. Stickstoff bei 5° u. 731 Mm. Bar. = 23,13 % N.

v_c = 156,4 Ccm. b_1 = 56,1 Mm. b = 734 Mm. t = 6°.
v_o = 136,4 Ccm. = 0,3724 Grm.
Diese gaben 73,3 Ccm. Stickstoff bei 731 Mm. Bar. u. 6° = 23,04 % N.

v_c = 258,2 Ccm. b_1 = 36 Mm. b = 734 Mm. t = 6°.
v_o = 227,6 Ccm. = 0,6214 Grm.
Diese gaben 0,4455 Grm. CO_2 u. 0,2862 Grm. H_2O = 19,555 % C und 5,116 % H.

	Berechnet.	Gefunden.	
C	= 19,672 %	19,555	—
H	= 4,918 „	5,116	—
N	= 22,950 „	23,040	23,130

Bei bekannter Zusammensetzung des Gases ergiebt sich das dem abgemessenen Gasvolum entsprechende Gewicht in Grammen leicht durch folgende Betrachtung. Die Moleküle aller Gase nehmen unter gleichen Verhältnissen den gleichen Raum ein; ein Molekül Wasserstoff = 2 Grm. = 22,34 Liter bei 760 Mm. Bar. und 0°, demnach auch ein Mol. CH_3NO_2 = 61,0 Grm. = 22,34 Liter.

Angew. Gasvolum in Ccm. bei 0° u. 760 Mm. Bar. = x
Gewicht desselben in Grm. = x

$$x = \frac{x \cdot 61,0}{22340}.$$

Bei Gasen unbekannter Zusammensetzung kann man die Befunde in Volumtheilen ausdrücken und erhält so direct die volumprocentische Zusammensetzung — oder man bestimmt das specifische Gewicht des Gases und daraus das absolute Gewicht des angewandten Gasvolumens.

Fig. 2 zeigt eine Modification vorbeschriebener Pipette, welche zum Auffangen, Aufbewahren und Ueberfüllen von Gasen sich als zweckmässig erwiesen hat, und welche ohne Commentar verständlich sein dürfte.

Tübingen, Laborat. für angewandte Chemie, Aug. 1885.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 126, 71.

Versuche über Nitromethan;

vorläufige Mittheilung

von

Arthur Pfungst.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. E. von Meyer habe ich einige Versuche in Betreff des Verhaltens von Nitromethan angestellt, über welche ich einstweilen kurz berichten möchte.

Dichlorhydrin (1 Mol.) wurde mit Nitromethan (2 Mol.) in Röhren 20 Stunden lang auf 220° erhitzt. Dabei scheiden sich reichliche Mengen Chlorammonium aus. Beim Oeffnen der Röhre entwich so viel Kohlensäure, dass ein Theil des Röhreninhaltes herausgeschleudert wurde. Die Flüssigkeit, welche nicht mehr nach Dichlorhydrin roch, wurde vom Chlorammonium abfiltrirt und fractionirt. Von 200° ab wurde die Destillation im Vacuum vollendet, wobei ein wasserhelles, ätherisch riechendes Oel überging, welches, über Chlorcalcium getrocknet, nach zweimaliger Rectification zur Analyse verwendet wurde; letztere führte zu der Formel: $C_4H_6O_2Cl_2$.

Durch Erwärmen dieser Verbindung mit einem Ueberschuss von alkoholischem Natron auf dem Wasserbade wurde sie unter Bildung von Chlornatrium zersetzt; das Filtrat hinterliess nach Abdestilliren des Alkohols ein Oel, welches sich leicht im Wasser löste und durch Erwärmen damit in Ameisensäure und Glycerin zerfiel. Danach ist diese Flüssigkeit das Monoformin des Glycerins, $C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\O(CHO)\end{cases}$, welches man bekanntlich durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 190° darstellt. — Die obige Verbindung: $C_4H_6Cl_2O_2$ kann demnach als der Ameisensäureäther des Dichlorhydrins, $C_3H_5\begin{cases}Cl\\Cl\\O(CHO)\end{cases}$, angesprochen werden. — Ich beabsichtige, in dieser Verbindung das Chlor zunächst durch Formyl zu ersetzen, ferner andere Säureradicale einzuführen.

In derselben Weise, wie das Dichlorhydrin, behandelte ich auch das Aethylenchlorhydrin mit Nitromethau und erhielt wiederum Chlorammonium und Kohlensäure als Nebenprodukt. Bei der fractionirten Destillation ging von 130° an ein wasserhelles Oel über, welches im Vacuum abdestillirt wurde. Dasselbe ist chlorhaltig. Mit seiner Reindarstellung und Untersuchung bin ich noch beschäftigt.

Ueberhaupt soll die Einwirkung des Nitromethans auf Alkohole studirt werden, und ich hoffe, bald Näheres darüber berichten zu können.

Im Anschluss an diese Versuche möchte ich noch kurz das Verhalten von Nitromethan zu Phenylhydrazin erwähnen.

Phenylhydrazin löst sich leicht in Nitromethan und krystallisirt daraus, selbst bei einer Temperatur von 20°, in schönen gelben Tafeln. Salzsaures Phenylhydrazin wurde mit Natriumnitromethan zu gleichen Theilen gemengt. Nach Zusatz von Wasser erfolgte eine heftige Explosion, welche das Gefäss vollständig zerschmetterte. Nitromethan wurde sodann mit Phenylhydrazin in einer Röhre zehn Stunden lang bis auf 140° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich reichlich Methylamin, welches durch die reducirende Wirkung des Phenylhydrazins aus Nitromethan gebildet ist. Die Flüssigkeit in der Röhre färbte sich roth. Nach längerem Stehen schieden sich Krystalle ab, welche wegen ihrer geringen Menge noch nicht näher untersucht werden konnten.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, August 1885.

Notiz über Phenylparamid;

von

B. Hötte.

Auf Anregung des Herrn Prof. E. von Meyer habe ich Versuche über das Verhalten substituirter Ammoniake gegen Mellithsäure in der Hitze angestellt. Zunächst wurde 1 Mol. Mellithsäure mit 6 Mol. Anilin im Rohre auf 160° während der Dauer von 6—7 Stunden erhitzt. Als Produkt erhielt ich eine weisse, amorphe Masse, welche bei längerem Stehen an der Luft eine schwach grünliche Färbung annahm. Dieser Körper verhält sich den meisten Lösungsmitteln gegenüber indifferent, nur von concentrirter Schwefelsäure wird er unter starker Bräunung aufgenommen, während er durch Kochen damit Zersetzung erleidet. Die Analyse dieser Substanz, welche bei 300° noch nicht schmilzt, zeigte, dass sich bei obigem Processe Phenylparamid, $C_{30}H_{15}O_6N_3 = C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}NC_6H_5\Big)_3$ gebildet habe.

0,3001 Grm. gaben 0,7702 Grm. CO_2 und 0,0846 Grm. H_2O.
0,2438 „ gaben bei 22° und 757 Mm. Bar. 18,1 Ccm. N.

Hieraus ergeben sich folgende Procentzahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	70,17	69,86
H	2,90	3,13
N	8,23	8,37

Gleichzeitig habe ich auf anderem Wege das Phenylparamid dargestellt. Mellithsaures Ammon wurde mit überschüssigem Anilin auf 170° zwei Tage lang erhitzt, wobei viel Ammoniak entwich. Der auf diesem Wege aus beiden Agentien erhaltene Körper zeigte, nachdem er einige Male mit Alkohol aufgekocht war, genau dasselbe Verhalten, wie das vorhin beschriebene Phenylparamid. Eine Stickstoffbestimmung desselben bestätigte diese Vermuthung.

0,2637 Grm. gaben bei 21° und 760 Mm. Bar. 19,4 Ccm. N, was folgender Procentzahl entspricht:

	Berechnet.	Gefunden.
N	8,23	8,37

Der Bildungsprocess des Phenylparamids aus Mellithsäure und Anilin kann durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:

$$C_6(COOH)_6 + 6\,C_6H_5H_2N = C_6(CO\,C_6H_5HN)_6 + 6\,H_2O.$$

$$C_6(CO\,C_6H_5HN)_6 = C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C_6H_5N\Big)_3 + 3\,C_6H_7N.$$

Ich wollte auch das dem Phenylparamid entsprechende Methylparamid darstellen, indem ich eine wässrige, 30 proc. Methylaminlösung auf Mellithsäure in derselben Weise, wie schon erläutert, einwirken liess. Als Produkt dieser Einwirkung erhielt ich einen weissen, in Wasser leicht löslichen Körper. Beim Uebergiessen desselben mit Kalilauge liess ein sofortiges Auftreten von Methylamin darauf schliessen, dass nur saures mellithsaures Methylamin gebildet sei.

Zugleich möge hier erwähnt werden, dass ich augenblicklich die Einwirkung von Phenylhydrazin auf mehrbasische organische Säuren und deren Anhydride studire. So sei hier bemerkt, dass durch Wechselwirkung gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid unter Abspaltung von Wasser ein in schönen gelben Nadeln krystallisirender Körper entsteht, dessen Schmelzpunkt bei 175° bis 176° liegt. — Ich hoffe bald ausführlicher darüber berichten zu können.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, August 1885.

Ueber ein Dimethyltoluchinolin;

vorläufige Notiz

von

W. Pfitzinger.

Wie C. Beyer[1]) gezeigt hat, entsteht aus Aceton, Paraldehyd und Anilin durch Behandlung mit Salzsäure ein Dimethylchinolin. Wendet man statt des Anilins Paratoluidin an, so resultirt eine Base von der Zusammensetzung eines Dimethyltoluchinolins. Dieselbe ist fest; sie schmilzt bei 63° und siedet bei 277°—278° (uncorr.).

Untersucht wurden bis jetzt nur einige Salze, deren Analysen obige Annahme von der Zusammensetzung der Base unzweideutig bestätigten.

Das Pikrat, $(C_{12}H_{13}N)C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in gelben Nadeln, die in Alkohol, auch in heissem, sehr schwer löslich sind, aber leicht von siedendem Aceton aufgenommen werden.

Das Dichromat, $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$, fällt aus der schwefelsauren Lösung der Base nach Zusatz von dichromsaurem Kali in rothgelben Nadeln aus, welche bei 150° unter Bräunung sich zu zersetzen beginnen.

Das salzsaure Dimethyltoluchinolin krystallisirt aus heissem Wasser in langen farblosen Nadeln, die sich in Alkohol sehr leicht lösen; es schmilzt bei 260° unter Zersetzung.

Das zugehörige Platindoppelsalz wird in gelben Nadeln erhalten; es enthält 2 Mol. Krystallwasser, hat demnach die Zusammensetzung:

$$(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O.$$

Uebrigens ist das entwässerte Salz stark hygroskopisch.

Ueber die Base selbst, sowie deren Verhalten hoffe ich bald ausführlich berichten zu können.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, im August 1885.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 47 u. **32**, 125.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig;

mitgetheilt von

E. von Meyer.

I. Ueber Chlorcarbonylsulfamyl und seine Einwirkung auf stickstoffhaltige Verbindungen;

von

Hugo Schöne.

Einige auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. v. Meyer ausgeführte Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf stickstoffhaltige Körper lenkten meine Aufmerksamkeit auf die interessanten, fast noch gar nicht untersuchten, dem Chlorkohlensäureäther analog zusammengesetzten Verbindungen, die Schwefel an Stelle von Sauerstoff enthalten. Im Folgenden ist das Chlorcarbonylsulfamyl und seine Einwirkung auf stickstoffhaltige Körper beschrieben.

Anfangs versuchte ich eine Aethylverbindung herzustellen, und zwar erschien mir als bequemstes Ausgangsmaterial hierfür die Xanthogensäure. Entsprechende Mengen von Fünffach-Chlorphosphor und xanthogensaurem Kali wurden zusammengebracht, wobei energische Einwirkung stattfand. Um die Reaction zu mildern, wurde anfangs gekühlt, später aber einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Die Masse wurde theilweise flüssig und lieferte beim Abdestilliren ein gelblich gefärbtes, unangenehm riechendes Liquidum, das dem Anschein nach aus Phosphorschwefelchlorid und dem gesuchten Chlorcarbsulfoxaethyl = $ClCSOC_2H_5$ bestand. Leider gelang es aber nicht, das letztere zu isoliren, da die Siedepunkte beider Flüssigkeiten vermuthlich sehr nahe beisammen liegen. Es musste daher von diesem Wege abgesehen werden, und glaubte ich nun am besten analog der Darstellungsweise des Chlorkohlensäureäthers verfahren zu sollen, da gemäss den Versuchen F. Salomon's[1]) vorausgesetzt werden konnte, dass Phosgen auf Mercaptan ebenso

[1]) Dies. Journ. [2] 7, 254.

einwirken werde, wie auf Alkohole. Wie unten gezeigt ist, bestätigte sich diese Ansicht vollkommen; ohne Zweifel wird auch Carbsulfürchlorid: $CSCl_2$ entsprechend einwirken. Leider bin ich jedoch noch nicht in der Lage gewesen, meine Untersuchungen auch auf diesen Körper auszudehnen, wie ursprünglich beabsichtigt war, aber es lässt sich mit Bestimmtheit erwarten, dass, je nachdem man Chlorkohlenoxyd oder Chlorkohlensulfid auf Alkohole bezw. Mercaptane einwirken lässt, drei verschiedene schwefelhaltige Körper entstehen, von denen zwei isomer sind.

Die Gruppe der Methyläther würde sonach aus folgenden drei Körpern bestehen:

1) $CO{}^{SCH_3}_{Cl}$ = Chlorcarbonylsulfmethyl.

2) $CS{}^{OCH_3}_{Cl}$ = Chlorcarbsulfoxymethyl.

3) $CS{}^{SCH_3}_{Cl}$ = Chlorcarbsulfürsulfmethyl.

Ihre muthmaassliche Entstehungsweise wird durch nachstehende Gleichungen veranschaulicht:

1) $CH_3SH + COCl_2 = CO{}^{SCH_3}_{Cl} + HCl.$

2) $CH_3OH + CSCl_2 = CS{}^{OCH_3}_{Cl} + HCl.$

3) $CH_3SH + CSCl_2 = CS{}^{SCH_3}_{Cl} + HCl.$

In gleicher Weise würden für Amyl die folgenden drei Körper in Betracht kommen:

1) $CO{}^{SC_5H_{11}}_{Cl}$ = Chlorcarbonylsulfamyl.

2) $CS{}^{OC_5H_{11}}_{Cl}$ = Chlorcarbsulfoxamyl.

3) $CS{}^{SC_5H_{11}}_{Cl}$ = Chlorcarbsulfürsulfamyl.

Von der Darstellung einer hierher gehörenden Aethylverbindung nahm ich bald Abstand. Die verhältnissmässig

leichte Darstellungsweise des Amylmercaptans gab mir Veranlassung, meine Untersuchung zunächst auf das Chlorcarbonylsulfamyl zu beschränken.

Darstellung von Chlorcarbonylsulfamyl.

Chlorkohlenoxyd wurde in Amylmercaptan bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet; da hierbei Wärmeentwickelung auftrat, so war die Reaction anscheinend sofort vor sich gegangen. Bei dem darauf folgenden Destillationsversuche zeigte es sich indessen, dass das Chlorkohlenoxyd nur sehr wenig auf das Mercaptan eingewirkt hatte, da ersteres beim Erhitzen in der Hauptsache unverändert aus der Lösungsflüssigkeit entwich. Eine zweite, mit Phosgen gesättigte Mercaptanlösung liess ich daher einige Zeit ruhig stehen. Schon nach einigen Stunden traten in der klaren Flüssigkeit Gasblasen auf, die aus Salzsäure bestanden. Später wurde diese Entwickelung noch reichlicher, und nach einigen Tagen schien die Reaction beendet. Bei der jetzt vorgenommenen Destillation entwichen zunächst Ströme von Salzsäuregas und überschüssigem Phosgen, sodann ging eine geringe Menge Destillat bis 190° über; der Siedepunkt der Hauptmenge lag zwischen 190° und 195°. Eine ganz geringe Menge ging erst bei über 200° über, dieselbe bestand jedenfalls aus Produkten partieller Zersetzung und aus Verunreinigungen der angewandten Substanzen. Das bis 190° siedende Destillat erwies sich als ein Gemenge von noch unzersetztem Amylmercaptan und Chlorcarbonylsulfamyl, während der bei 190° bis 195° siedende Theil das letztere fast rein enthielt. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe, nachdem es über Chlorcalcium getrocknet worden war, mehrfacher fractionirter Destillation unterworfen und lieferte endlich ein bei 193° constant siedendes, wasserhelles und das Licht stark brechendes Liquidum vom spec. Gew. 1,078 bei 17,5°. Sein eigenthümlicher, unangenehmer Geruch erinnert einmal entfernt an Mercaptan, sodann an Amylalkohol. Im Gegensatze zu Chlorkohlensäureäther raucht es im ganz reinen Zustande selbst an feuchter Luft nicht, ist überhaupt beständiger gegen Wasser, als der erstere.

Nachdem die Flüssigkeit nochmals über Chlorcalcium getrocknet und destillirt worden war, wurde das nun chemisch reine Produkt analysirt.

Mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt lieferten:

I. 0,3885 Grm. des Chlorids 0,6155 Grm. CO_2 = 0,1678 Grm. C = 43,19 % und 0,2850 Grm. H_2O = 0,0261 Grm. H = 6,72 %.

II. 0,4350 Grm. gaben 0,8560 Grm. AgCl und 0,0125 Grm. Ag = 0,0920 Grm. Cl = 21,10 %.

III. 0,3305 Grm. gaben 0,4650 Grm. $BaSO_4$ = 0,0638 Grm. S = 19,34 %.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_6	= 72	= 43,24 %	43,19	—	—
H_{11}	= 11	= 6,61 „	6,72	—	—
S	= 32	= 19,22 „	—	—	19,34
Cl	= 35,5	= 21,32 „	—	21,10	—
O	= 16	= 9,61 „	—	—	—
	166,5	100,00			

Das erhaltene Produkt war also unzweifelhaft Chlorcarbonylsulfamyl, und seine Entstehungsweise erhellt ohne Weiteres aus folgender Gleichung:

$$COCl_2 + C_5H_{11}SH = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{SC_5H_{11}} + HCl.$$

Die nachfolgenden Versuche wurden angestellt, um die in obiger Gleichung angegebene Constitution der Verbindung festzustellen und ihre Eigenschaften kennen zu lernen.

Chemisches Verhalten des Chlorcarbonylsulfamyls.

Einwirkung von Natriummethylmercaptid.

Aequivalente Mengen von Chlorcarbonylsulfamyl und Natriummethylmercaptid wurden zusammengebracht, worauf starke Erwärmung eintrat. Die nachherige Destillation ergab einen Aether von ca. 140° Siedepunkt, dem, wie später angeführte Reactionen zeigen, die Zusammensetzung: $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{SC_5H_{11}}{SCH_3}$ zukommt. Er besitzt einen sehr unangenehmen Geruch, der entfernt an Schwefelwasserstoff erinnert. Seine Entstehungsweise erläutert die Formelgleichung:

$$CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\Cl\end{matrix} + CH_3SNa = CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\SCH_3\end{matrix} + NaCl.$$

Bei der Behandlung des Aethers mit alkoholischem Ammoniak in der Wärme tritt sofort Mercaptangeruch auf, und ein weisser Niederschlag, der sich jedoch im Ueberschuss des Reagens wieder löste, wurde gebildet. Der Niederschlag erwies sich als Harnstoff; die Reaction geht also in folgender Weise vor sich:

$$CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\SCH_3\end{matrix} + 2NH_3 = C_5H_{11}SH + CH_3SH + CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Alkoholische Kalilauge bewirkt ebenfalls die Fällung eines weissen Niederschlages und Auftreten von Mercaptangeruch. Der Niederschlag bestand jedoch in diesem Falle aus kohlensaurem Kali. Die Umsetzung fand also nach folgender Gleichung statt:

$$CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\SCH_3\end{matrix} + 2KOH = CO_3K_2 + C_5H_{11}SH + CH_3SH.$$

Einwirkung auf Natriumalkoholat.

Um auch einen Aether zu untersuchen, der nur ein Atom Schwefel enthält, liess ich Natriumalkoholat auf Chlorcarbonylsulfamyl einwirken. Der entstandene Aether besass einen weit weniger unangenehmen Geruch, als der soeben beschriebene, doppelt geschwefelte, wurde aber leider nur in sehr geringer Menge erhalten. Man muss ihm die Zusammensetzung: $CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\OC_2H_5\end{matrix}$ zuschreiben.

Alkoholisches Ammoniak wirkt nicht wie auf das doppelt geschwefelte Produkt ein, sondern der Process verläuft folgendermaassen:

$$CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\OC_2H_5\end{matrix} + NH_3 = C_5H_{11}SH + CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix}.$$

Alkoholische Kalilauge wirkte dagegen ganz wie auf den erstbeschriebenen Aether nach der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\OC_2H_5\end{matrix} + 2KOH = C_2H_5OH + C_5H_{11}SH + CO_3K_2.$$

Mit Leichtigkeit lassen sich voraussichtlich noch mehrere analoge Aether auf ähnliche Weise aus Chlorcarbonylsulfamyl herstellen. Ich glaubte jedoch von ihrer Darstellung und Untersuchung absehen zu dürfen, da dieselben theilweise schon auf andere Weise erhalten worden sind, andererseits sich aber gewiss den beiden dargestellten Körpern ganz analog verhalten werden.

Nach den mitgetheilten Reactionen kann es wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass dem Chlorcarbonylsulfamyl die aufgestellte Formel wirklich zukommt, und es als ein dem Chlorkohlensäureäther entsprechend zusammengesetztes Chlorid anzusehen ist.

Da sich Chlorkohlensäureäther, wenn er über seinen Siedepunkt erhitzt wird, in Kohlensäure und Aethylchlorid zerlegt, so war zu prüfen, ob Chlorcarbonylsulfamyl bei gleicher Behandlung sich in Kohlenoxysulfid und Chloramyl zerlegen würde. Ein dahin zielender Versuch ergab, dass eine viel tiefer gehende Zersetzung stattfand. Das zum Versuch benutzte Rohr enthielt unter sehr hohem Druck Schwefelwasserstoff, und neben Spuren von anderen Schwefelverbindungen etwas Kohlensäure und ausgeschiedene Kohle.

Um einige physikalische Eigenschaften des geschwefelten und ungeschwefelten Aethers vergleichen zu können, stellte ich mir das entsprechende ungeschwefelte Chlorid durch Einleiten von Phosgen in Amylalkohol dar. Nach erfolgter Rectification stellte es sich als ein schwach und kaum unangenehm riechendes, wasserhelles Liquidum von dem Siedepunkt 153° und dem spec. Gew. 1,032 bei 15° dar. Der Siedepunkt der geschwefelten Verbindung liegt also 40° höher; die gewöhnliche Differenz für den Eintritt von Schwefel ist somit genau innegehalten. Das spec. Gew. zeigt eine Differenz von ca. 0,046. Der Brechungsexponent des Chlorcarbonylsulfamyls beträgt 1,4766 für die *D*-Linie. Die ungeschwefelte Verbindung bricht das Licht etwas weniger stark.

Einwirkung auf Ammoniak.

Amidocarbonylsulfamyl.

Leitet man trocknes Ammoniak in gut gekühltes Chlorcarbonylsulfamyl, so erstarrt die Flüssigkeit unter Erwärmung bald zu einem Krystallmagma. Durch Behandeln mit Aether wird diesem ein Körper entzogen, der in schönen, glänzend weissen Blättchen von dem Schmelzpunkt 107° krystallisirt, während Salmiak zurückbleibt.

Die Reaction lässt sich daher durch folgende Gleichung interpretiren:

$$CO\begin{matrix}Cl\\ SC_5H_{11}\end{matrix} + 2\,NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\ SC_5H_{11}\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Durch die Analyse des Produktes wurde die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt:

I. 0,3485 Grm. der Subst. gaben 0,6305 Grm. CO_2 = 0,1719 Grm. C = 49,32 % und 0,2813 Grm. H_2O = 0,03126 Grm. H = 8,97 %.

II. 0,5725 Grm. gaben bei 10° und 758 Mm. Druck 43,8 Ccm. N = 9,21 %.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C_6	= 72	= 48,98 %	49,32	—
H_{13}	= 13	= 8,84 „	8,97	—
N	= 14	= 9,53 „	—	9,21
S	= 32	= 21,77 „	—	—
O	= 16	= 10,88 „	—	—
	147	100,00		

Der neue Körper ist, da er das ursprüngliche Chlor durch Amid ersetzt enthält, als Amidocarbonylsulfamyl zu bezeichnen. Er ist ganz unlöslich in kaltem, aber ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Beim Kochen damit zersetzt er sich unter Freiwerden von Amylmercaptan. In Alkohol und Aether löst er sich mit Leichtigkeit.

Obgleich die angenommene Zusammensetzung schon der Entstehungsweise des Körpers nach sehr wahrscheinlich ist, so wurde doch, um seine Constitution ganz sicher zu stellen, sein Verhalten gegen alkoholische Kalilauge und alkoholisches Ammoniak geprüft. Beide Reactionen bestätigten die an-

genommene Zusammensetzung. Erhitzt man Amidocarbonylsulfamyl mit alkoholischer Kalilauge, so wird Mercaptan und Ammoniak frei, ausserdem entsteht kohlensaures Kali. Mit alkoholischer Ammoniaklösung wird Mercaptan und Harnstoff gebildet.

Da zu erwarten war, dass das Sulfamyl leicht aus dem Körper austreten würde, so liess ich Anilin auf denselben einwirken, um monophenylirten Harnstoff zu erhalten. Jedoch im Wasserbade löste sich Amidocarbonylsulfamyl zwar leicht in Anilin auf, krystallisirte aber beim Erkalten unverändert wieder aus. Es wurde daher stärker erhitzt, und jetzt ergaben sich beim Erkalten Nadeln, die sich als Diphenylharnstoff auswiesen. Ausser dem Radical SC_5H_{11} war also auch Amid ausgetreten. Dem bei der Reaction stark auftretenden Amylmercaptan war in der That deutlich Ammoniak beigemischt.

Mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid und Platinchlorid giebt Amidocarbonylsulfamyl in Wasser unlösliche, weisse bez. röthlichgelbe Niederschläge, die sich beim Kochen nicht verändern. Diese Doppelverbindungen sind völlig amorph und weder in Alkohol noch Aether löslich.

Die starken Mineralsäuren wirken auf Amidocarbonylsulfamyl heftig ein und zerstören dasselbe schliesslich vollständig. Lässt man salpetrige Säure auf die in Wasser suspendirte Verbindung einwirken, so verschwinden allmählich die Krystalle, und unter Abspaltung von Stickstoff resultirt ein in Wasser unlösliches Oel, welches leider nicht in genügender Menge und Reinheit für die Analyse erhalten werden konnte.

Mit wässrigem Ammoniak reagirt Chlorcarbonylsulfamyl unter Bildung eines schwefelfreien Körpers, der aber auch nicht rein erhalten werden konnte.

Um zu constatiren, ob Chlorcarbonylsulfamyl auch auf organische Derivate des Ammoniaks einwirke, wurde trockenes Methylamin in das Chlorid eingeleitet. Es trat sofort Reaction ein, und unter starker Erwärmung erstarrte die ganze Masse, ebenso wie beim Ammoniak, zu einem Krystallmagma. Dasselbe wurde mit Aether behandelt, der eine weisse, gut kry-

stallisirte Masse zurückliess, die sich bei der späteren Untersuchung als salzsaures Methylamin auswies. Die ätherische Lösung wurde unter den luftleeren Exsiccator gebracht, leider konnte aber kein festes Produkt aus derselben erhalten werden. Da nicht anzunehmen ist, dass das Methylaminderivat eine Flüssigkeit darstellt, so bleibt nur der Schluss übrig, dass dasselbe unbeständig ist und sich bei der allerdings ziemlich bedeutenden Wärme zersetzt hat, die bei der oben beschriebenen Reaction entwickelt wird.

Einwirkung auf Anilin.

Phenylamidocarbonylsulfamyl.

Mit Anilin, als dem Phenylamin, reagirt Chlorcarbonylsulfamyl unter starker Temperaturerhöhung. Bringt man 1 Molekül des Chlorids mit 2 Molekülen Anilin zusammen, so erstarrt die ganze Masse sofort zu einem festen, weissen Krystallgemisch. Um eine allzu starke Erhitzung zu vermeiden, fand ich es am zweckmässigsten, das Chlorid in gut gekühltes Anilin allmählich eintropfen zu lassen. Nach Beendigung der Reaction wurde das entstandene Produkt mit Aether ausgezogen, aus welchem bald prachtvolle, lange Nadeln auskrystallisirten, während salzsaures Anilin ungelöst zurückblieb. Das aus Aether auskrystallisirte Produkt konnte anfangs nicht ganz rein erhalten werden, da es durch Umkrystallisiren von einem unvermeidlichen Ueberschuss von Anilin oder Chlorid nicht völlig zu befreien war. Es wurde deshalb bei einem weiteren Versuch ein geringer Ueberschuss von Anilin angewendet und nach beendigter Reaction mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Krystallgemisch mit Aether ausgezogen, und jetzt die gesuchte Verbindung aus demselben rein erhalten, da alles überschüssige Anilin als salzsaure Verbindung ungelöst zurückgeblieben war.

Die neue Verbindung krystallisirt, wie schon bemerkt, in schönen, langen Nadeln mit einer Schmelztemperatur von 67°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heissem, ganz unlöslich aber in kaltem Wasser.

In kochendem Wasser schmilzt sie zu Oeltropfen, die sich unter Entwickelung von Mercaptan zersetzen.

Die Analyse ergab:

I. 0,5870 Grm. der Verbindung gaben 1,3825 Grm. CO_2 = 0,3770 Grm. C = 64,23 % und 0,4080 Grm. H_2O = 0,0453 Grm. H = 7,73 %.

II. 0,4360 Grm. gaben 1,0295 Grm. CO_2 = 0,2808 Grm. C = 64,34 % und 0,3020 Grm. H_2O = 0,0335 Grm. H = 7,68 %.

III. 0,6690 Grm. gaben bei 14° und 762 Mm. Druck 35,6 Ccm. N = 6,43 %.

Formel.	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_{12} = 144	= 64,57 %	64,23	64,34	—
H_{17} = 17	= 7,62 „	7,73	7,68	—
N = 14	= 6,28 „	—	—	6,43
S = 32	= 14,35 „	—	—	—
O = 16	= 7,18 „	—	—	—
223	100,00			

Obiger Berechnung ist die Zusammensetzung $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_6H_5}{SC_5H_{11}}$ zu Grunde gelegt. Da die berechneten Werthe mit den durch die Analyse gefundenen übereinstimmen, so muss die Verbindung als Phenylamidocarbonylsulfamyl angesprochen werden. Ihre Entstehung erhellt aus folgender Gleichung:

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{SC_5H_{11}}{Cl} + 2C_6H_5NH_2 = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{SC_5H_{11}}{NHC_6H_5} + C_6H_5NH_2HCl.$$

Erwärmt man Phenylamidocarbonysulfamyl mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht Amylmercaptan, Anilin und kohlensaures Kali nach der Gleichung:

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_6H_5}{SC_5H_{11}} + 2KOH = C_5H_{11}SH + C_6H_5NH_2 + CO_3K_2.$$

Mit alkoholischem Ammoniak liefert die Verbindung Monophenylharnstoff und Amylmercaptan:

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{SC_5H_{11}}{NHC_6H_5} + NH_3 = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_6H_5}{NH_2} + C_5H_{11}SH.$$

Beide Reactionen bestätigen die angenommene Constitution.

Die Mineralsäuren wirken ebenso wie auf Amidocarbonylsulfamyl heftig auf die Anilidoverbindung unter vollständiger Zersetzung der letzteren ein. Mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid liefert Phenylamidocarbonylsulfamyl weisse, flockige, in Aether und Alkohol völlig unlösliche Niederschläge. Mit Platinchlorid verbindet es sich in der Kälte nicht, erst beim Erwärmen fällt ein ebenfalls flockiger, gelber Niederschlag.

Auf Derivate des Anilins wirkt Chlorcarbonylsulfamyl zwar ein, aber die resultirenden Körper sind äusserst unbeständig. Schon beim Versuche, sie umzukrystallisiren, zerfielen dieselben ausnahmslos wieder, und zwar verhielten sich hierbei die Aniline, welche ein Phenylwasserstoffatom ersetzt enthielten, ganz ebenso wie die ein Säureradical enthaltenden Anilide.

Einwirkung auf Harnstoff.

Uramidocarbonylsulfamyl.

Auf Harnstoff wirkt Chlorcarbonylsulfamyl in der Kälte nicht ein, digerirt man jedoch gleiche Moleküle längere Zeit im Wasserbade, so erhält man einen in Aether schwer, in heissem Alkohol aber ziemlich leicht löslichen Körper, der in kleinen atlasglänzenden Nadeln krystallisirt und den Schmelzpunkt 176° besitzt; während der Reaction ist Salzsäureentwickelung bemerkbar. Wendet man 2 Moleküle Harnstoff an, so entsteht neben der neuen Verbindung salzsaurer Harnstoff. Dieselbe scheint sich nur innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen zu bilden. Erhitzt man nur wenig über 100°, so bildet sich ein dickflüssiges, äusserst unangenehm riechendes Oel, das selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallinisch erstarrte und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

Die Analyse wies den neuen oben beschriebenen Körper als Uramidocarbonylsulfamyl aus. Sie ergab folgende Werthe:

0,2840 Grm. der Substanz gaben 0,1900 Grm. H_2O = 0,0201 Grm. H = 7,43 % und 0,4570 Grm. CO_2 = 0,1250 Grm. C = 43,87 %.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.
C_7	= 84	= 44,20 %	43,87 %
H_{14}	= 14	= 7,37 „	7,43 „
S	= 32	= 16,85 „	—
N_2	= 28	= 14,73 „	—
O_2	= 32	= 16,85 „	—
	190	100,00	

Der Substanz kommt also die Zusammensetzung

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH\,CO\,SC_5H_{11}\end{matrix}$$

zu. Die Entstehung des Körpers erfolgt offenbar, je nachdem man mehr oder weniger Harnstoff anwendet, nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\Cl\end{matrix} + 2CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = CO\begin{matrix}NH_2\\NHCOSC_5H_{11}\end{matrix}$$
$$+ CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}HCl.$$

$$\text{II.}\quad CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\Cl\end{matrix} + CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = CO\begin{matrix}NH_2\\NHCOSC_5H_{11}\end{matrix} + HCl.$$

Mit kochendem Wasser zersetzt sich Uramidocarbonylsulfamyl sehr leicht, während es in kaltem Wasser völlig unlöslich ist. Mit alkoholischem Ammoniak wird es in Biuret und Amylsulfhydrat zerlegt, alkoholische Kalilauge regenerirt Harnstoff neben kohlensaurem Kali und Mercaptan. Verfährt man bei der letzteren Reaction nicht sehr vorsichtig, so wird der Harnstoff sofort weiter in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt.

In sehr verdünnt alkoholischer Lösung liefert Uramidocarbonylsulfamyl mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid weisse Niederschläge, die ebenso wie die schon früher beschriebenen Doppelverbindungen in Aether und Alkohol völlig unlöslich sind. Mit Platinchlorid entsteht ebenfalls eine Doppelverbindung, aber dieselbe ist so leicht löslich in verdünntem Alkohol, dass sie anfangs ganz übersehen wurde.

Wie A. W. Hofmann angiebt, liefert Allophansäureäther, der ja eine dem Uramidocarbonylsulfamyl ganz analoge Verbindung ist, mit wässrigem Ammoniak im geschlosse-

nen Rohre erhitzt Biuret, während bei Behandlung mit Anilin das diphenylirte Biuret entsteht. Daher wurde geprüft, ob sich Uramidocarbonylsulfamyl ebenso verhalte. Ich erwartete, dass die erstere Reaction ebenso vor sich gehen werde, während ich bei der zweiten ein monophenylirtes Produkt zu erhalten hoffte. Nachdem die Verbindung mit wässrigem Ammoniak längere Zeit im Rohre auf 100° erhitzt worden war, ergab sich in der That Amylmercaptan und Biuret, dessen Schmelzpunkt bestimmt wurde. Aber auch die zweite Reaction war ganz in der von Hofmann beschriebenen Weise vor sich gegangen, es war Diphenylbiuret entstanden.

Da es wahrscheinlich war, dass noch ein anderes Wasserstoffatom im Uramidocarbonylsulfamyl durch ein Radical vertretbar sei, liess ich Acetylchlorid auf dasselbe einwirken. Dasselbe lieferte jedoch im offenen Kölbchen kein Resultat, da die zur Reaction nothwendige Temperatur jedenfalls nicht erreicht werden konnte. Es wurden daher entsprechende Mengen im Rohr eingeschlossen und zwei Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen entwich etwas Salzsäure. Im Rohre war neben grossen, gut ausgebildeten Nadeln eine weisse, undeutlich krystallinische Masse zu bemerken, die sich nicht in Benzol löste und, wie die Untersuchung lehrte, aus salzsaurem Harnstoff bestand. Die Nadeln wurden aus Benzol umkrystallisirt und nach längerem Stehen unter dem Exsiccator der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab:

I. 0,2595 Grm. Substanz gaben 0,1618 Grm. H_2O = 0,018 Grm. H = 6,93 % und 0,4405 Grm. CO_2 = 0,1201 Grm. C = 46,30 %.

II. 0,3358 Grm. gaben bei 19° und 752 Mm. Druck 35,9 Ccm. N = 0,04083 Grm. = 12,16 %.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_9	= 108	= 46,55 %	46,30	—
H_{16}	= 16	= 6,89 „	6,93	—
N_2	= 28	= 12,07 „	—	12,16
S	= 32	= 13,80 „	—	—
O_3	= 48	= 20,69 „	—	—
	232	100,00		

Die Verbindung ist daher Acetyluramidocarbonylsulfamyl: $CO{NHCOSC_5H_{11} \atop NH(CH_3CO)}$. Sie löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Aether, scheint sich aber mit den letzteren beiden Lösungsmitteln, wenn sie nicht ganz wasserfrei sind, zu zersetzen. Ihre Reindarstellung wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol bewerkstelligt, jedoch durch ihre ungemein grosse Löslichkeit sehr erschwert. Die Schmelztemperatur des Acetyluramidocarbonylsulfamyls ist 85°.

Einwirkung auf Sulfo-Harnstoff.

Sulfoharnstoff wird im Wasserbade allmählich von Chlorcarbonylsulfamyl verändert. Aequivalente Mengen beider wurden so lange erhitzt, bis die ganze Masse erst fest, sodann aber unter Gelbfärbung halb flüssig wurde. Nach dem Erkalten wurde das erhaltene Produkt mit Aether behandelt. Ein gelbes, sehr unangenehm, betäubend riechendes Oel löste sich, während eine weisse krystallinische Masse zurückblieb, die sich als salzsaurer Sulfoharnstoff auswies. Im luftleeren Raum erstarrte das gelbe Oel zu einem halbflüssigen Brei der selbst nach längerem Stehen diese Beschaffenheit nicht veränderte. Unter dem Mikroskop waren neben schlecht ausgebildeten, halb zerflossenen Krystallen deutlich feste, rhombische Prismen zu erkennen, die jedenfalls aus salzsaurem Sulfoharnstoff bestanden. Eine Analyse war demnach unthunlich und mehrfache Versuche, die Körper durch Umkrystallisiren zu trennen, schlugen fehl.

Um dennoch einen Schluss auf die gebildete Verbindung machen zu können, liess ich Anilin darauf einwirken. Beim Erwärmen entstand eine vollkommen homogene Lösung, aus der sich nach Zusatz von Alkohol beim Erkalten schöne, nadelförmige Krystalle abschieden. Ich hatte erwartet, dass ein mono- oder diphenylirter Sulfoharnstoff resultiren werde, aber die Untersuchung zeigte, dass Diphenylharnstoff neben etwas regenerirtem Sulfoharnstoff erzeugt war. Während der Reaction war in der That starker Mercaptangeruch bemerklich. Es hatte also eine Umsetzung stattgefunden, die, wenn man annimmt, dass der ursprünglich aus Sulfoharnstoff

entstandenen Verbindung die Formel $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NHCOSC_5H_{11}}$ zukommt, wahrscheinlich nach folgender Gleichung vor sich gegangen war:

$$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NHCOSC_5H_{11}} + 2C_6H_5NH_2 = C_5H_{11}SH + CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_6H_5}{NHC_6H_5} + CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}.$$

Um zu prüfen, ob sich das ungeschwefelte Chlorid gegen Sulfoharnstoff ebenso verhalten würde, liess ich Chlorkohlensäureamylaether auf denselben einwirken. Ich hegte dabei die Nebenabsicht, den muthmasslich resultirenden Körper $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NHCOOC_5H_{11}}$ einer vergleichenden Untersuchung mit dem isomeren Uramidocarbonylsulfamyl zu unterwerfen. Der genannte Körper konnte jedoch nicht erhalten werden, das geschwefelte und ungeschwefelte Chlorid verhalten sich also bezüglich ihrer Einwirkung auf Sulfoharnstoff vollständig gleich. Ueberhaupt konnte ich keine der theoretisch möglichen mit den erhaltenen Körpern isomeren Substanzen darstellen.

Einwirkung auf Monophenylharnstoff.

Bringt man entsprechende Mengen von Monophenylharnstoff und Chlorcarbonylsulfamyl zusammen und erhitzt im Wasserbade, so erfolgt bald Einwirkung. Man bemerkt nach einiger Zeit, dass die Krystalle des Phenylharnstoffs zerfliessen. Bald tritt reichliche Salzsäureentwicklung ein und man erhält das Endprodukt, ein bräunlich gefärbtes Oel, das unter dem Exsiccator krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man hieraus weisse Nadeln von dem Schmelzpunkt 129°. Leider zeigte sich aber schon bei der Schmelzpunktsbestimmung, dass die Substanz nicht völlig rein war und hierauf angestellte Versuche den Körper durch mehrfaches Umkrystallisiren zu reinigen, scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit desselben. Erwähnt sei noch, dass der Körper mit Silbernitrat und sehr

verdünnter Salpetersäure eine in Nadeln krystallisirende Doppelverbindung liefert, die aber auch nicht völlig rein erhalten werden konnte.

Einwirkung auf Monophenylsulfoharnstoff.

Auf Monophenylsulfoharnstoff wirkt Chlorcarbonylsulfamyl beim Erhitzen heftig ein. Unter starkem Schäumen der zu einer gelben Flüssigkeit geschmolzenen Reagentien entweicht Salzsäure. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem zähen, gelben, gummiartigen Harze. Dasselbe wurde in Alkohol gelöst und lieferte nach einiger Zeit eine breiige, halb krystallinische, halb ölige Masse. Sie wurde mit Aether-Alkohol gewaschen und gab schliesslich ein festes, weisses Produkt. Beim Umkrystallisiren entstanden hieraus schöne, prismatische Nadeln, die für den gesuchten Körper gehalten wurden. Eine Schmelzpunktsbestimmung erweckte jedoch Zweifel, und eine hierauf vorgenommene Analyse zeigte, dass derselbe schon wieder zerfallen und Monophenylsulfoharnstoff regenerirt worden war. Es wurden daher neue Versuche angestellt, und zwar glaubte ich die Ursache des ersten Misserfolges in zu langer Erwärmung suchen zu müssen. Nach verschiedenen misslungenen Versuchen wurden daher entsprechende Mengen der Reagentien nur so lange schwach erwärmt, bis ein zähflüssiges, gelbes Oel resultirte. Unter dem Exsiccator krystallisirten hieraus ziemlich grosse prismatische Nadeln, die durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Es musste jedoch hierbei mit grosser Vorsicht verfahren werden, da sich die Substanz äusserst leicht zersetzt. Der Körper, der den Schmelzpunkt 102° besitzt, wurde durch die Analyse als Phenylsulfuramidocarbonylsulfamyl : $CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHCOSC_5H_{11}\end{matrix}$ bestimmt.

Dieselbe lieferte folgende Resultate:

I. 0,2945 Grm. Substanz gaben 0,5965 Grm. CO_2 = 0,1627 Grm. C = 55,24 % und 0,1760 Grm. H_2O = 0,01955 Grm. H = 6,64 %.

II. 0,2342 Grm. gaben bei 16° u. 752 Mm. Druck 21,2 Ccm. N = 0,02445 Grm. = 10,42 %.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C_{13}	= 156	= 55,32 %	55,24	—
H_{18}	= 18	= 6,39 „	6,64	—
N_2	= 28	= 9,92 „	—	10,42
S_2	= 64	= 22,69 „	—	—
O	= 16	= 5,68 „	—	—
	282	100,00		

Zur Stickstoffbestimmung musste leider wegen Mangels an Substanz nicht völlig reines, aus der Mutterlauge erhaltenes Material verwendet werden, da es nicht gelang, den Körper zum zweiten Male herzustellen.

Um dennoch einigen weiteren Aufschluss über denselben zu bekommen, versuchte ich seine Acetylverbindung herzustellen. Monophenylsulfoharnstoff wurde in Chlorcarbonylsulfamyl eingetragen, im Wasserbade schwach erwärmt und sodann, mit Acetylchlorid versetzt, 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich in der That ein geringer Niederschlag gebildet, der nach dem Auswaschen mit Benzol unter dem Mikroskop gut ausgebildete Nadeln zeigte. Der Schmelzpunkt wurde zu 240° bestimmt. Die Ausbeute war aber äusserst gering, da die Mutterlauge selbst nach längerem Stehen kein weiteres Material lieferte, sondern zu einer zähen, hellrothen Masse verharzte.

Einwirkung auf Diphenylharnstoff.

Diphenylharnstoff wird von Chlorcarbonylsulfamyl selbst bei mehrtägigem Erhitzen im offenen Gefässe nicht angegriffen. Daher wurden entsprechende Mengen im geschlossenen Rohre zuerst auf 150°, und da sich hierbei die eingeschlossene Masse noch unverändert zeigte, auf über 200° erhitzt. Beim Oeffnen entwichen grosse Mengen von Salzsäure und Kohlensäure, und das Rohr enthielt ausserdem noch ein dunkles Harz neben einer beträchtlichen Menge von Phenylsenföl, das deutlich durch den Geruch erkannt wurde. Es hatte also eine tiefgehende Zersetzung stattgefunden, die immerhin bemerkenswerth ist wegen der Umlagerung des Schwefels. Aus dem Produkte liess sich eine bestimmte Verbindung nicht isoliren.

Der Diphenylharnstoff verhält sich also dem Chlorcarbonylsulfamyl gegenüber anders, als alle anderen Harnstoffderivate.

Einwirkung auf Diphenylsulfoharnstoff.

Digerirt man Diphenylsulfoharnstoff im Wasserbade kurze Zeit mit Chlorcarbonylsulfamyl, so wird die ganze Masse flüssig, und man erhält endlich ein gelbes Oel. Erst nachdem dieses in Alkohol gelöst worden war, krystallisirten sehr schöne, prismatische Nadeln aus. Dieselben hatten den Schmelzpunkt 87°. Die Annahme, dass der neue Körper nach der Formelgleichung:

$$CO\begin{matrix}Cl\\SC_5H_{11}\end{matrix} + CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} = CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\N(C_6H_5)COSC_5H_{11}\end{matrix} + HCl$$

entstanden sei, wurde durch die Analyse bestätigt:

I. 0,4420 Grm. Substanz gaben 0,2435 Grm. H_2O = 0,0270 Grm. H = 6,12 % und 1,0320 Grm. CO_2 = 0,2815 Grm. C = 63,69 %.

II. 0,3515 Grm. gaben bei 17° und 760 Mm. Druck 23,4 Ccm. N = 0,02716 Grm. = 7,73 %.

Formel.				Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{19}	=	228	=	63,69 %	63,69	—
H_{22}	=	22	=	6,14 „	6,12	—
N_2	=	28	=	7,82 „	—	7,73
S_2	=	64	=	17,88 „	—	—
O	=	16	=	4,47 „	—	—
		358		100,00		

Die Verbindung, die ihrer Zusammensetzung nach den Namen Diphenylsulfuramidocarbonylsulfamyl erhalten muss, zersetzt sich ebenso wie die schon früher beschriebenen Derivate des Chlorcarbonylsulfamyls mit kochendem Wasser und den starken Mineralsäuren. Mit Silbernitrat liefert die Substanz einen weissen, in verdünntem Alkohol unlöslichen Niederschlag, ebenso mit Quecksilberchlorid. Mit Platinchlorid giebt sie eine gelbe, amorphe Doppelverbindung. In kaltem Wasser ist Diphenylsulfuramidocarbonylsulfamyl völlig unlöslich, in heissem löst es sich etwas, jedoch tritt bald Zersetzung unter Freiwerden von Amylmercaptan ein. In Alkohol und Aether löst es sich mit grosser Leichtigkeit.

Um zu ermitteln, ob sich das letzte Wasserstoffatom des ursprünglichen Schwefelharnstoffs ersetzen lasse, liess ich Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf den neuen Körper einwirken. Beim Erwärmen löste er sich auch vollkommen in den genannten Agentien auf, und nach dem Erkalten krystallisirten auf Zusatz von etwas Alkohol schöne farblose Nadeln aus. Eine Schmelzpunktsbestimmung lehrte jedoch, dass der Körper unverändert geblieben war.

Zur Entschwefelung des Körpers liess ich Quecksilberoxyd auf eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung desselben einwirken. Schon in der Kälte begann die Reaction, welche vorsichtig im Wasserbade vollendet wurde. Nach dem Abfiltriren von dem gebildeten Schwefelquecksilber krystallisirten aus der Lösung unter dem Exsiccator schöne, farblose, zu sternförmigen Aggregaten angeordnete Nadeln aus. Die neue Verbindung besass den Schmelzpunkt 147° und erwies sich als völlig schwefelfrei. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass Diphenylguanidin gebildet worden war. Man konnte erwarten, dass sich ein carbsulfamylirtes Guanidin bilden werde; dasselbe war auch wahrscheinlich entstanden, hatte sich aber sofort wieder zersetzt.

Analyse des Diphenylguanidins, $C(NH)\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$.

0,2311 Grm. gaben bei 17° und 742 Mm. Druck 41,0 Ccm. N = 0,0465 Grm. N = 20,11 %.

Formel.				Berechnet.	Gefunden.
C_{13}	=	156	=	73,93 %	—
N_3	=	42	=	19,91 „	20,11
H_{13}	=	13	=	6,16 „	—
		211		100,00	

Erhitzt man Diphenylsulfuramidocarbonylsulfamyl in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung längere Zeit mit Quecksilberoxyd auf 100°, so resultirt eine in Alkohol sehr leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Quecksilberdoppelverbindung, die aber äusserst unbeständig ist und sich schon an der Luft unter Bildung von Schwefelquecksilber zersetzt.

Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass sich das Chlorcarbonylsulfamyl stickstoffhaltigen Verbindungen gegenüber ganz ähnlich wie Chlorkohlensäureäther verhält. Wie dieser letztere mit Ammoniak und Anilin Urethan bez. Phenylurethan liefert, so erhält man durch Behandlung mit ersterem die entsprechenden geschwefelten Verbindungen Amidocarbonylsulfamyl und Phenylamidocarbonylsulfamyl. Dem Allophansäureäther steht das Uramidocarbonylsulfamyl gegenüber und auch gegen die Derivate des Harnstoffs verhält sich das geschwefelte Chlorid dem Chlorkohlensäureäther entsprechend.

Am leichtesten und glattesten lassen sich die Derivate des Ammoniaks und Anilins darstellen, sie werden schon bei gewöhnlicher Temperatur gebildet. Auf alle Harnstoffverbindungen reagirt das Chlorcarbonylsulfamyl erst in der Wärme. Die Reagentien bilden anfangs eine klare Lösung, nach einiger Zeit tritt jedoch Gasentwicklung ein. Da die carbsulfamylirten Körper nicht mehr erhalten wurden, wenn bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt wurde, so bestand das entweichende Gas jedenfalls aus Zersetzungsprodukten der genannten Körper. Ein Freiwerden von Salzsäure wurde ausser bei der Bildung von Uramidocarbonylsulfamyl nur bei der Einwirkung des Chlorids auf Diphenylsulfoharnstoff bemerkt, und zwar ist diese Erscheinung sehr wahrscheinlich durch die leichte Zersetzlichkeit des primär entstandenen salzsauren Diphenylsulfoharnstoffs bedingt.

Die mitgetheilten Umstände berechtigen daher zu folgender Auffassung: Zwei Moleküle der untersuchten stickstoffhaltigen Körper treten in Wechselwirkung mit einem Molekül Chlorcarbonylsulfamyl; neben den carbsulfamylirten Körpern wird eine salzsaure Verbindung gebildet. Die Constitution der ursprüglichen Körper wird nicht geändert, sondern es tritt nur Carbonylsulfamyl an Stelle eines Wasserstoffatoms, während Salzsäure abgespalten wird.

Die Sonderstellung, welche, wie W. Will[1]) in seiner Abhandlung über die „Einwirkung von Chlorkohlenoxyd und

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1485.

Alkylhalogenen auf substituirte Sulfoharnstoffe" berichtet, die letzteren bez. ihrer Einwirkung auf Phosgen resp. Alkylhalogene einnehmen, konnte bei meinen Versuchen nicht bemerkt werden; die geschwefelten Harnstoffe verhielten sich dem Chlorcarbonylsulfamyl gegenüber ganz wie die entsprechenden ungeschwefelten Verbindungen.

II. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Phenyl- und Diphenylsulfoharnstoff;

von

Max Seidel.

Chlorkohlensäureäther wirkt auf die Harnstoffe in der Weise ein, dass ein Amidwasserstoffatom derselben durch „Carboxäthyl" substituirt wird, und die Aether der sogenannten Allophansäure entstehen. Um zu prüfen, ob die Abkömmlinge des Sulfoharnstoffs durch obiges Agens in analoger Weise verändert werden, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. E. v. Meyer die in Folgendem mitgetheilten Versuche angestellt.

Da für manche Abkömmlinge des Sulfoharnstoffs eine andere Constitution angenommen wird, als die diesem selbst, sowie dem Harnstoff zugeschriebene, so schien es von Interesse, auch diese Frage in Bezug auf die Carboxäthylderivate der Sulfoharnstoffe in's Auge zu fassen.

Das Produkt der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Sulfoharnstoff selbst ist eine äusserst leicht zersetzliche ölige Verbindung, weshalb ich davon abstand, dieselbe näher zu studiren. In der Erwartung, dass die Derivate des Sulfoharnstoffs beständigere Verbindungen liefern werden, richtete sich die Untersuchung auf Phenyl- und Diphenylsulfoharnstoff.

I. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Diphenylsulfoharnstoff.

Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff, geschwefelter Diphenylallophansäureäther,

$$CS\begin{cases} N.COOC_2H_5.C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}.$$

Sorgfältig getrockneter Diphenylsulfoharnstoff wurde bei Wasserbadtemperatur mit überschüssigem Chlorkohlensäureäther erwärmt. Die Krystallmasse löste sich nach kurzer Zeit unter Entwickelung reichlicher Mengen Salzsäuregas. Gleichzeitig traten Kohlensäure und Chloräthyl auf, welche beiden Gase als Zersetzungsprodukte des im Ueberschuss vorhandenen Chlorkohlensäureäthers zu betrachten sind. Nach beendeter Gasentwicklung und Verjagen des noch unzersetzt gebliebenen Chlorkohlensäureäthers wurde die gelbe zähe Masse in heissem absolutem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung sich alsbald harte, gut ausgebildete Prismen von gelber Farbe ausschieden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Behandeln mit Knochenkohle wurde die Verbindung in rein weissen Krystallen erhalten, welche bei 95° schmolzen.

Angewandt wurden 40 Grm. Diphenylsulfoharnstoff und 25 Grm. Chlorkohlensäureäther. Die Ausbeute an reinem Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff betrug 13 Grm., also ca. 25 % der berechneten Menge.

Analyse dieser Verbindung:

I. 0,3780 Grm. der bei 50° getrockneten Verbindung gaben 0,8955 Grm. CO_2 = 0,2442 Grm. C = 64,31 % C und 0,1906 Grm. H_2O = 0,0212 Grm. H, entsprechend 5,61 % H.

II. 0,3095 Grm. derselben gaben bei 745 Mm. Druck und 14° 25,0 Ccm. N = 0,028825 Grm. N, entsprechend 9,31 % N.

III. 0,3268 Grm. derselben gaben, mit Soda und chlorsaurem Kali geglüht, 0,2475 Grm. $BaSO_4$ = 0,0339 Grm. S = 10,39 % S.

Formel: $CS\begin{cases}NCOOC_2H_4C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_{16} = 192	64,00 % C	64,31	—	—
H_{16} = 16	5,33 „ H	5,61	—	—
N_2 = 28	9,33 „ N	—	9,31	—
S_1 = 32	10,67 „ S	—	—	10,39
O_2 = 32	10,67 „ O	—	—	—
300	100,00			

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei ausgeführt.

Wie aus obigen Zahlen ersichtlich, ist die erhaltene Verbindung als Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff oder geschwefelter Diphenylallophansäureäther zu betrachten. Die Reaction erfolgt demnach im Sinne der Gleichung:

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + CO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases} = CS\begin{cases}NCOOC_2H_4.C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + HCl.$$

Der Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Chemisches Verhalten des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs.

Die alkoholische Lösung des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs giebt mit verschiedenen Metallsalzen Fällungen, so mit Platinchlorid einen gelben, mit Silbernitrat aber einen weissen flockigen Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$CS\begin{cases}NCOOC_2H_5.C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}.AgNO_3.$$

Die mit dieser Verbindung angestellten Silberbestimmungen ergaben stets einen zu hohen Silbergehalt, was seinen Grund darin hatte, dass bei der Fällung ein Theil der Verbindung entschwefelt wurde, und dem Niederschlage somit Spuren von Schwefelsilber beigemengt waren. Möglichst vermieden kann die Bildung von Schwefelsilber werden, wenn man stark verdünnte, kalte Lösungen sowohl von der Carboxäthylverbindung, als auch von Silbernitrat anwendet

und Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff im Ueberschuss behält. Der Niederschlag wird zur Entfernung der überschüssigen Carboxäthylverbindung mit Alkohol gewaschen.

Dass es nicht vollständig gelang, die Bildung von Schwefelsilber zu verhindern, geht aus dem zu hohen Gehalte an Silber und dem zu niedrigen Stickstoffgehalte, den die beifolgenden Analysen ergaben, hervor.

Analyse der Silberverbindung:

I. 0,2585 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben bei 17° und 747 Mm. Bar. 18,8 Ccm. N = 0,021439 Grm. N, entsprechend 8,29 % N.

II. 0,3417 Grm. derselben Substanz hinterliessen nach dem Glühen im Porzellantiegel 0,0831 Grm. Ag = 24,3 % Ag. Nach dem Glühen im Wasserstoffstrome hinterliessen sie 0,0808 Grm. Ag, entsprechend 23,64 % Ag.

III. 0,3574 Grm. derselben hinterliessen, auf dieselbe Weise behandelt, 0,0841 Grm. Ag, entsprechend 23,53 % Ag.

Formel:	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NCOOC_2H_5.C_6H_5\end{cases}.AgNO_3$				
C_{16} = 192	40,83 % C	—	—	—
H_{16} = 16	3,40 „ H	—	—	—
N_3 = 42	8,94 „ N	8,29	—	—
S_1 = 32	6,80 „ S	—	—	—
Ag_1 = 108	22,98 „ Ag	—	23,64	23,53
O_5 = 80	17,03 „ O	—	—	—
470	100,00			

Dieser Versuch zeigt, dass das letzte, typische Wasserstoffatom des Carboxäthydiphenylsulfoharnstoffs nicht durch Metalle vertretbar ist.

Kali oder Natronlauge wirken derart auf Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff ein, dass unter Abspaltung von „Carboxäthyl" Diphenylsulfoharnstoff regenerirt wird.

Verhalten des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs gegen Ammoniak und Anilin.

Erhitzt man Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff mit wässrigem Ammoniak längere Zeit im Rohr auf 100°, so erhält man nicht, analog dem Verhalten des Allophansäureäthers

gegen Ammoniak, ein geschwefeltes Diphenylbiuret, sondern das Ammoniak führt eine tiefer gehende Zersetzung herbei, indem „Carboxäthyl“ mit „Phenyl“ austritt und Phenylthioharnstoff resultirt.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$CS\begin{cases} N.COOC_2H_5.C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases} + NH_3 = CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} + NHC_6H_5.COOC_2H_5.$$

Dass die erhaltene Verbindung in der That Phenylsulfoharnstoff war, zeigte zunächst der Schmelzpunkt des Körpers, der bei 154° lag, ferner aber die beifolgende Analyse desselben.

Analyse der erhaltenen Verbindung:

I. 0,3458 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,7062 Grm. CO_2 = 0,1926 Grm. C = 55,69 % C und 0,1730 Grm. H_2O = 0,0192 Grm. H = 5,55 % H.

II. 0,2288 Grm. derselben gaben 0,4664 Grm. CO_2 = 0,1272 Grm. C = 55,59 % C und 0,1209 Grm. H_2O = 0,0134 Grm. H = 5,85 % H.

III. 0,1419 Grm. derselben Substanz gaben bei 19° und 762 Mm. Druck 22,2 Ccm. N = 0,0255899 Grm. N, entsprechend 18,03 % N.

IV. 0,1321 Grm. derselben gaben bei 20° und 762 Mm. Bar. 20,8 Ccm. N = 0,02386 Grm. N = 18,06 % N.

Formel: $CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}$		Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.	IV.
C_7	= 84	55,26 % C	55,69	55,59	—	—
H_8	= 8	5,26 „ H	5,55	5,85	—	—
N_2	= 28	18,42 „ N	—	—	18,03	18,06
S_1	= 32	21,06 „ S	—	—	—	—
	152	100,00				

Die Gegenwart von Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Da Ammoniak eine zu tief gehende Zersetzung der Carboxäthylverbindung bewirkte, so wurde versucht, ob Anilin substituirend auf dieselbe einwirkt und, wie anzunehmen war, ein Triphenylbiuret von der Zusammensetzung:

$$CS\begin{cases} N\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

bildet.

Auch dieser Versuch ergab nicht das erwartete Resultat, denn bei 100° im geschlossenen Rohre wirkt alkoholisches Anilin auf Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff nicht ein, bei 150° aber wird Diphenylsulfoharnstoff regenerirt nach der Gleichung:

$$CS\begin{cases} NCOOC_2H_5 . C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases} + N\begin{cases} H_2 \\ C_6H_5 \end{cases} = CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$
$$+ NHC_6H_5 . COOC_2H_5 .$$

Wie aus diesen Versuchen ersichtlich ist, besitzt der Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff die Eigenschaft des Allophansäureäthers, mit Ammoniak oder Anilin Biuret zu bilden, nicht.

Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von Quecksilberoxyd auf Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff.

In der Voraussetzung, dass sich das Schwefelatom des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs leicht durch „Imid“ substituiren lassen werde und die Verbindung auf diese Weise in Carboxäthyldiphenylguanidin übergeführt werden könne, ist folgender Versuch angestellt worden.

Die alkoholische Lösung von Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff wurde mit stark alkoholischem Ammoniak und einem Ueberschusse von gefälltem Quecksilberoxyd bei Wasserbadtemperatur so lange digerirt, bis der Verbindung der Schwefel vollständig entzogen war. Aus der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten, mit Knochenkohle entfärbten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten sehr feine, gestreifte Prismen ab, welche zu Warzen aneinander gelagert waren und bei 129° schmolzen.

Angewandt wurden 12 Grm. Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff und 15 Grm. Quecksilberoxyd; die Ausbeute an der reinen Verbindung betrug ca. 7 Grm.

Wie die Analyse der erhaltenen Verbindung ergab, hatte sich jedoch nicht das vermuthete Carboxäthyldiphenylguanidin gebildet, sondern die Quecksilberoxydverbindung eines Carboxäthyldiphenylharnstoffs von der Zusammensetzung:

$$\left(CO\begin{cases}NCOOC_2H_5 . C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}\right)_2 . HgO.$$

Das Schwefelatom des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs ist also durch den Sauerstoff des Quecksilberoxyds substituirt worden, und zu zwei Molekülen des entstandenen Carboxäthyldiphenylharnstoffs hat sich ein Molekül Quecksilberoxyd addirt. Die Reaction erfolgt demnach im Sinne der Gleichung:

$$2CS\begin{cases}N.COOC_2H_5 . C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + 3HgO$$

$$= \left(CO\begin{cases}NCOOC_2H_5 . C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}\right)_2 . HgO + 2HgS.$$

Analyse der Quecksilberoxydverbindung des Carboxäthyldiphenylharnstoffs:

I. 0,2091 Grm. der bei 80° getrockneten Verbindung gaben 0,3748 Grm. CO_2 = 0,1022 Grm. C, entsprechend 48,87 % C.

II. 0,2262 Grm. derselben gaben 0,4042 Grm. CO_2 = 0,1103 Grm. C = 48,76 % C.

Der Wasserstoffgehalt konnte nie genügend genau ermittelt werden, da stets Quecksilber in das Chlorcalciumrohr trat.

III. 0,2791 Grm. derselben Substanz gaben bei 19° und 760 Mm. Druck 17,4 Ccm. N = 0,02000304 Grm. N = 7,17 % N.

Quecksilber wurde qualitativ nachgewiesen.

Berechnet nach obiger Formel.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{32}	= 384	48,98 % C	48,87	48,76	—
H_{32}	= 32	4,08 „ H	—	—	—
N_4	= 56	7,14 „ N	—	—	7,17
Hg_1	= 200	25,51 „ Hg	—	—	—
O_7	= 112	14,29 „ O	—	—	—
	784	100,00			

Behandelt man Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff auf analoge Weise mit Bleioxyd, so erhält man eine in feinen

Prismen krystallisirende Verbindung, welcher vermuthlich die Zusammensetzung:

$$\left(CO\left\{\begin{matrix} NCOOC_2H_5 . C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix}\right.\right)_2 . PbO$$

zukommt.

Bleisuperoxyd aber regenerirt Diphenylsulfoharnstoff, indem „Carboxäthyl“ wahrscheinlich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird.

Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf obige Quecksilberoxydverbindung.

Da das Quecksilberoxyd sich mit dem Carboxäthyldiphenylharnstoff verbunden hatte, so war anzunehmen, dass man es leicht durch Schwefelwasserstoff aus der Verbindung werde ausscheiden können. Man würde dann einen schwefelfreien Carboxyäthyldiphenylharnstoff erhalten.

Zu diesem Zwecke wurde in eine stark verdünnte, absolut alkoholische Lösung der betreffenden Quecksilberverbindung Schwefelwasserstoff geleitet. Die Abscheidung von Schwefelquecksilber begann augenblicklich. Nachdem alles Quecksilber gefällt war, wurde vom Schwefelquecksilber abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten der Lösung schieden sich feine Prismen aus, welche den Habitus der Krystalle des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs zeigten und deren Schmelzpunkt bei 95° lag, also genau mit dem der genannten Verbindung übereinstimmte. Wie die unten angeführten Analysen der Verbindung zeigen, hatte sich in der That Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff zurückgebildet.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$\left(CO\left\{\begin{matrix} NCOOC_2H_5 . C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix}\right.\right)_2 . HgO + 3H_2S$$

$$= 2CS\left\{\begin{matrix} NCOOC_2H_5 . C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix}\right. + HgS + 3H_2O.$$

Diese Reaction ist um so bemerkenswerther, als es nicht allein gelungen ist, den Schwefel des Carboxäthyldiphenyl-

sulfoharnstoffs durch Sauerstoff zu substituiren, sondern auch umgekehrt, den Sauerstoff des Carboxäthyldiphenylharnstoffs durch Schwefel zu ersetzen.

Analyse der erhaltenen Verbindung:

I. 0,2851 Grm. der bei 50° getrockneten Verbindung gaben bei 18° und 747 Mm. Druck 23,6 Ccm. N = 0,0267836 Grm. N, entsprech. 9,39 % N.

II. 0,2742 Grm. derselben gaben 0,6464 Grm. CO_2 = 0,1763 Grm. C = 64,29 % C.

III. 0,2579 Grm. derselben gaben 0,6065 Grm. CO_2 = 0,1654 Grm. C = 64,12 % C und 0,1345 Grm. H_2O = 0,01494 Grm. H = 5,79 % H.

Formel:		Berechnet.	Gefunden.		
$CS\begin{cases} NCOOC_2H_5 . C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$			I.	II.	III.
C_{16}	= 192	64,00 % C	—	64,29	64,12
H_{16}	= 16	5,33 „ H	—	—	5,79
N_2	= 28	9,33 „ N	9,39	—	—
S_1	= 32	10,67 „ S	—	—	—
O_2	= 32	10,67 „ O	—	—	—
	300	100,00			

Die Gegenwart von Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Einwirkung von Salzsäuregas auf Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff.

Ueber fein gepulverten Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff, welcher sich in einer Retorte befand, die mit aufsteigendem Kühler verbunden war, wurde ein Strom trocknen Salzsäuregases geleitet. In der Kälte fand keine Reaction statt, steigert man aber die Temperatur bis zum Schmelzen der Verbindung, so entwickelt sich reichlich Kohlensäure und Chloräthyl. Erwärmt man noch höher, so treten in der Retorte starke weisse Nebel auf, welche sich im Halse derselben verdichten und als salzsaures Anilin erkannt wurden, während sich in der Retorte selbst Diphenylsulfoharnstoff und Phenylsenföl vorfanden.

Die Reaction erfolgt demnach in der Weise, dass zunächst aus dem Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff unter Abspaltung von „Carboxäthyl“ resp. dessen Zersetzungsprodukten

Diphenylsulfoharnstoff regenerirt wird. Dieser aber zerlegt sich bei höherer Temperatur in Anilin und Phenylsenföl.

Die folgenden Gleichungen mögen den Vorgang versinnlichen:

$$CS\begin{cases}NCOOC_2H_5 . C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + HCl = CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + CO_2 + C_2H_5Cl,$$

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + HCl = N\begin{cases}CS\\C_6H_5\end{cases} + NH_2C_6H_5 . HCl.$$

Erwärmt man Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff mit Schwefelsäure, so erleidet er eine analoge Zersetzung; auch hier wurde das entsprechende Anilinsalz, sowie das Vorhandensein von Phenylsenföl nachgewiesen.

Nun blieb noch die Frage zu lösen übrig, ob sich das letzte, noch unsubstituirte Wasserstoffatom des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs durch irgend welche Atomgruppe vertreten lässt. Am geeignetsten hierzu schien das stark negative Acetyl des Acetylchlorids zu sein.

Alle Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, ergaben jedoch keine Resultate, so dass man annehmen muss, dass das letzte Wasserstoffatom des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs überhaupt nicht direct vertretbar ist.

II. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Phenylsulfoharnstoff.

Carboxäthylphenylsulfoharnstoff: $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHCOOC_2H_5\end{cases}$.

Chlorkohlensäureäther wirkt auf Phenylsulfoharnstoff genau in derselben Weise und unter denselben Bedingungen ein, wie auf Diphenylsulfoharnstoff. Bei der Reaction, welche im Wasserbade vor sich geht, treten auch hier reichliche Mengen von Salzsäuregas auf, sowie Kohlensäure und Chloräthyl: die Zersetzungsprodukte des überschüssigen Chlorkohlensäureäthers. Das Endprodukt der Reaction, der Carboxäthylphenylsulfoharnstoff, ist eine gelbe ölige Masse, welche nach langem Stehen unter dem Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt. Obgleich ich einen Theil dieses Oels sechs Monate lang stehen liess, war es doch nur theilweise

erstarrt, und diese Krystalle konnten nicht zur Analyse verwandt werden, da es nicht gelang, sie von dem anhaftenden Oele zu befreien. Ich versuchte durch Waschen mit warmem absolutem Alkohol und Benzol die ölige Masse zu entfernen, doch auch dies gelang nicht, da sich der Carboxäthylphenylsulfoharnstoff schon bei gelinder Wärme und Gegenwart dieser Lösungsmittel derart zerlegt, dass Phenylsulfoharnstoff regenerirt wird.

Die Bildung des Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NH_2\end{cases} + CO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases} = CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHCOOC_2H_5\end{cases} + HCl.$$

Analyse dieser Verbindung:

I. 0,3676 Grm. des Oels gaben 0,7134 Grm. CO_2 = 0,1945 Grm. C = 52,91 % C und 0,2071 Grm. H_2O = 0,02301 Grm. H = 6,25 % H.

II. 0,2088 Grm. desselben gaben bei 16° und 757 Mm. Bar. 23,4 Ccm. N, entsprechend 13,0 % N

Formel: $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHCOOC_2H_5\end{cases}$		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C_{10}	= 120	53,57 % C	52,91	—
H_{12}	= 12	5,35 „ H	6,25	—
N_2	= 28	12,50 „ N	—	13,0
S_1	= 32	14,29 „ S	—	—
O_2	= 32	14,29 „ O	—	—
	224	100,00		

Der Gehalt der Verbindung an Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Die Verbrennungen wurden unter Benutzung eines Schiffchens ausgeführt. Die nicht völlig genauen Resultate rühren daher, weil es, wie oben angegeben wurde, nicht gelang, die Verbindung genügend zu reinigen.

Die Frage drängt sich auf, welches Wasserstoffatom des Phenylsulfoharnstoffs bei der Entstehung obiger Verbindung durch „Carboxäthyl" substituirt ist.

Durch Reactionen die Constitution des Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs zu bestimmen, scheitert an der Unbeständigkeit dieser Verbindung.

Bei Gelegenheit der Darstellung von Acetylphenylsulfoharnstoff und Benzoyläthylsulfoharnstoff hat Miquel[1]) nachgewiesen, dass die negativen Säureradicale die Wasserstoffatome des noch nicht durch Alkyle substituirten Amids der Harnstoffe ersetzen. Hieraus glaube ich schliessen zu dürfen, dass auch das negative „Carboxäthyl“ ein Wasserstoffatom des Amids im Phenylsulfoharnstoff substituirt, und dass dem Carboxäthylphenylsulfoharnstoff die durch die Formel:

$$CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NH.COOC_2H_5 \end{cases}$$

ausgedrückte Zusammensetzung zukommt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Carboxäthylphenylsulfoharnstoff.

Carboxäthylphenylsulfoharnstoff wurde mit überschüssigem Acetylchlorid am Rückflusskühler bei einer Temperatur von 50°—60° erwärmt. Die Carboxäthylverbindung löste sich nach kurzer Zeit vollkommen unter Entwicklung von Kohlensäure und Chloräthyl. Nach dem Erkalten schied sich aus der Lösung eine rothgelb gefärbte Krystallmasse aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle rein weiss erhalten wurde.

Die erhaltene Verbindung krystallisirt in schönen irisirenden Blättchen von 169°—170° Schmelztemperatur. Der ganze Habitus der Krystalle, ihr Schmelzpunkt, vor Allem eine Stickstoffbestimmung der Verbindung liessen keinen Zweifel an der Identität der erhaltenen Verbindung mit dem Acetylphenylsulfoharnstoff zu.

Stickstoffbestimmung der Verbindung:

0,3479 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben bei 16° und 741 Mm. Druck 45,0 Ccm. N = 0,0511335 Grm. N, entsprechend 14,69 % N.

Berechnet für $CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_2H_3O \end{cases}$, ergiebt 14,43 % N.

---

[1]) Ann. chim phys. [5] 11, 317 u. 320.

Wie dieser Versuch zeigt, ist das negative Carboxäthyl durch Acetyl verdrängt worden.

Wollte man annehmen, dass sich zunächst ein Acetylcarboxäthylphenylsulfoharnstoff gebildet habe, dass aber durch die hierbei frei werdende Salzsäure das Carboxäthyl abgeschieden worden sei, so würde wahrscheinlich eine dem Miquel'schen Acetylphenylsulfoharnstoff isomere Verbindung entstanden sein, was jedoch nicht der Fall ist.

Um zu prüfen, ob sich die ungeschwefelten Allophansäureäther in gleicher Weise gegen Acetylchlorid verhalten, wie der Carboxäthylphenylsulfoharnstoff, wurde der folgende Versuch angestellt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Allophansäureäther.

Acetylallophansäureäther: $CO\begin{cases} NHCOOC_2H_5 \\ NHC_2H_3O \end{cases}$.

Bei Wasserbadtemperatur am Rückflusskühler wirkt Acetylchlorid auf Allophansäureäther nicht ein, erwärmt man ihn aber einige Stunden lang mit dem Chlorid im geschlossenen Rohre auf 80° bis 100°, so erfolgt die Reaction. Beim Oeffnen des Rohres entweichen reichliche Mengen Salzsäuregas. Der krystallinisch erstarrte Rohrinhalt wurde auf ein Filter gebracht und mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, um ihn von dem überschüssigen Acetylchlorid zu befreien. Nach einmaligem Umkrystallisiren war die Verbindung vollkommen rein und stellte weisse, stark verfilzte, seideglänzende Nadeln dar, welche bei 107° schmolzen.

Analyse der erhaltenen Verbindung:

I. 0,1305 Grm. der bei 70° getrockneten Verbindung gaben 0,1976 Grm. CO_2 = 0,05390 Grm. C = 41,30 % C und 0,0722 Grm. H_2O = 0,008025 Grm. H = 6,15 % H.

II. 0,1276 Grm. derselben gaben bei 20° und 760 Mm. Bar. 18,2 Ccm. Stickstoff = 0,02082262 Grm. N, entsprechend 16,3 % N.

III. 0,2857 Grm. derselben gaben 0,4315 Grm. CO_2 = 0,1177 Grm. C = 41,19 % C und 0,1558 Grm. H_2O = 0,01731 Grm. H = 6,06 % H.

Formel:	Berechnet.		Gefunden.	
$CO\begin{cases}NHCOOC_2H_5\\NHC_2H_3O\end{cases}$		I.	II.	III.
$C_6 = 72$	41,38 % C	41,30	—	41,19
$H_{10} = 10$	5,75 „ H	6,15	—	6,06
$N_2 = 28$	16,09 „ N	—	16,3	—
$O_4 = 64$	36,78 „ O	—	—	—
174	100,00			

Wie diese Werthe zeigen, ist die Verbindung als Acetylallophansäureäther anzusprechen. Bei dem Allophansäureäther findet demnach eine Verdrängung des Carboxäthyls durch Acetyl nicht statt. Der Acetylallophansäureäther ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Benzol und Aether; seine Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$CO\begin{cases}NHCOOC_2H_5\\NH_2\end{cases} + C_2H_3O.Cl = CO\begin{cases}NHCOOC_2H_5\\NHC_2H_3O\end{cases} + HCl.$$

Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Acetylphenylsulfoharnstoff.

Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoff:

$$CS\begin{cases}N.COOC_2H_5.C_6H_5\\NH_2\end{cases}.$$

Ausser dem Carboxäthylphenylsulfoharnstoff (s. oben) ist noch eine zweite, diesem isomere Carboxäthylverbindung des Phenylsulfoharnstoffs möglich, welche durch Substitution des im Anilid enthaltenen Wasserstoffatoms entstehen kann.

Auf directem Wege diesen Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoff zu erhalten, ist nicht möglich, da sich auf diese Weise nur die oben beschriebene Verbindung bildet. Merkwürdigerweise gelangte ich zum Ziele dadurch, dass ich Chlorkohlensäureäther auf Acetylphenylsulfoharnstoff einwirken liess. Sorgfältig getrockneter Acetylphenylsulfoharnstoff wurde mit überschüssigem Chlorkohlensäureäther am Rückflusskühler bei Wasserbadtemperatur erwärmt. Nach kurzer Zeit begann sich der Acetylphenylsulfoharnstoff zu einer rothbraun gefärbten Flüssigkeit zu lösen, wobei ein intensiver Geruch nach Acetylchlorid auftrat. Nachdem sich die Krystallmasse vollständig gelöst hatte, wurde der über-

schüssige Chlorkohlensäureäther abdestillirt. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer gelb gefärbten, aus monoklinen Tafeln bestehenden Krystallmasse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle wurde die Verbindung rein weiss erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 127°.

Angewandt wurden 10 Grm. Acetylphenylsulfoharnstoff und 11 Grm. Chlorkohlensäureäther; die Ausbeute an der Verbindung betrug circa 8 Grm.

Analyse der erhaltenen Verbindung:

I. 0,3760 Grm. der bei 80° getrockneten Verbindung gaben 0,7418 Grm. CO_2 = 0,2023 Grm. C = 53,80 % C und 0,1847 Grm. H_2O = 0,02052 Grm. H = 5,46 % H.

II. 0,1101 Grm. derselben gaben bei 17° und 755 Mm. Druck 12,2 Ccm. N = 0,01406 Grm. N = 12,77 % N.

III. 0,4221 Grm. derselben lieferten bei 22° und 762 Mm. Bar. 46,8 Ccm. N = 0,05316812 Grm. N, entsprechend 12,59 % N.

Der Gehalt der Verbindung an Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Formel: $CS\begin{cases}NCOOC_2H_5.C_6H_5\\NH_2\end{cases}$	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_{10} = 120	53,57 % C	53,80	—	—
H_{12} = 12	5,35 „ H	5,46	—	—
N_2 = 28	12,50 „ N	—	12,77	12,59
S_1 = 32	14,29 „ S	—	—	—
O_2 = 32	14,29 „ O	—	—	—
224	100,00			

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, ist die Verbindung ein Carboxäthylphenylsulfoharnstoff, welchen ich von der oben beschriebenen Verbindung durch die Bezeichnung Iso- unterscheiden will.

Die Entstehung des Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs lässt sich so erklären, dass sich zunächst Carboxäthylacetylphenylsulfoharnstoff gebildet hat, dass aber durch die hierbei frei werdende Salzsäure das Acetyl aus der Verbindung ausgeschieden wird und Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoff resultirt. Der Vorgang kann durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NH.C_2H_3O\end{cases}+CO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases}=CS\begin{cases}N.COOC_2H_5.C_6H_5\\NH.C_2H_3O\end{cases}+HCl,$$

$$CS\begin{cases}N.COOC_2H_5.C_6H_5\\NH.C_2H_3O\end{cases}+HCl=CS\begin{cases}N.COOC_2H_5.C_6H_5\\NH_2\end{cases}$$
$$+ C_2H_3OCl.$$

Um das sich bildende Acetylchlorid nachzuweisen, wurde der Versuch ein zweites Mal in einer Retorte, welche mit absteigendem Kühler verbunden war, ausgeführt. Es gelang in der That, Acetylchlorid in den zwischen 50° und 60° übergehenden Antheilen nachzuweisen.

Die Verschiedenheit des Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs von der gleich zusammengesetzten Verbindung tritt schon im äusseren Habitus beider Körper deutlich hervor.

Während ferner der Carboxäthylphenylsulfoharnstoff mit Leichtigkeit das Carboxäthyl abspaltet, gelingt dies bei der Iso-Verbindung erst durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 80° bis 100°. Es erfolgt hierbei jedoch nicht die Bildung von Sulfoharnstoff, wie man aus der Art der Einwirkung von Ammoniak auf Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff schliessen könnte, sondern Phenylsulfoharnstoff wird regenerirt.

Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass die geschwefelten Carboxäthylharnstoffe sich in ihrem chemischen Verhalten von den analog zusammengesetzten Abkömmlingen des Allophansäureäthers unverkennbar unterscheiden.

Während die letzteren durch Behandeln mit Ammoniak und Aminen mit Leichtigkeit in Abkömmlinge des Biurets übergeführt werden können, gelingt dies bei den Carboxäthylsulfoharnstoffen nicht, da Ammoniak aus diesen Verbindungen das Carboxäthyl abspaltet. Dieser Vorgang lässt sich für die oben beschriebenen Carboxäthylderivate des Diphenyl- und Phenylsulfoharnstoffs durch folgende Gleichungen versinnlichen:

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NCOOC_2H_5.C_6H_5\end{cases}+NH_3=CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NH_2\end{cases}+N\begin{cases}HC_6H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$$

und

$$CS\begin{cases}NH_2\\NCOOC_2H_5.C_6H_5\end{cases}+NH_3=CS\begin{cases}NH_2\\NHC_6H_5\end{cases}+NH_2COOC_2H_5.$$

Wie aus der Art der Einwirkung von Ammoniak, sowie von Anilin auf diese beiden Carboxäthylverbindungen hervorgeht, steht das Schwefelatom in fester Verbindung mit dem Kohlenstoffatom des Harnstoffs.

Nach den Versuchen von Will[1]) über die Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylsulfoharnstoff könnte man vermuthen, die in Rede stehenden Carboxäthylverbindungen seien dem Methylderivat des Diphenylsulfoharnstoffs, resp. den Sulfhydantoïnen analog constituirt, derart, dass die Zusammensetzung dieser Körper durch die Formeln:

$$C(NC_6H_5)\begin{cases}NHC_6H_5\\SCOOC_2H_5\end{cases}$$

und

$$C(NH)\begin{cases}NHC_6H_5\\SCOOC_2H_5\end{cases}$$

ausgedrückt werde. Dieser Annahme widerspricht das Verhalten dieser Verbindungen gegen Ammoniak, Anilin, sowie das des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs gegen Salzsäure auf das Schärfste.

Von Interesse ist die Beobachtung, dass das Carboxäthyl des Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs durch „Acetyl“ verdrängt wird, dass aber auch umgekehrt Carboxäthyl die Eliminirung von Acetyl des Acetylphenylsulfoharnstoffs bewirkt. Solche Fälle der Verdrängung eines Atomcomplexes durch einen anderen und der Umkehrung dieses Vorganges sind im Bereich der organischen Chemie bislang meines Wissens nur selten beobachtet worden, sie dürften aber geeignet sein, die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr als bisher zu fesseln.

Leipzig, im Juni 1885.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1489.

III. Zur Kenntniss des isocyansauren Phenyls;

von

Franz Gumpert.

Seit den wichtigen Untersuchungen A. W. Hofmann's[1]) über das isocyansaure Phenyl (in den Jahren 1850 und 1870) finden sich in der Literatur nur sehr spärliche Notizen über diesen so reactionsfähigen Körper. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, dass das Isophenylcyanat bisher sehr schwierig darzustellen war. Bei Destillation von 100 Grm. Phenylurethan mit Phosphorsäureanhydrid erhielt ich zwar über 20 Grm. eines bei 160°—170° siedenden Produktes, doch zeigt dieses, selbst nach mehrfachem Destilliren, die unliebsame Eigenthümlichkeit, in grossen Mengen Krystalle abzusetzen, welche bei den geringen, zur Verwendung kommenden Quantitäten die Reaction verdunkeln und die erhaltenen Produkte stark verunreinigen. Mit Freuden war deshalb die ausgiebige und einfache Methode zur Darstellung des isocyansauren Phenyls von Hentschel[2]) zu begrüssen. Das nach genannter Methode durch Einleiten von Phosgengas in geschmolzenes salzsaures Anilin in der Fabrik von Hofmann und Schoetensack dargestellte Isocyanat ist von grosser Reinheit und setzt selbst nach monatelangem Stehen keine Krystalle ab, ein Vortheil, der die Untersuchungen des isocyansauren Phenyls wesentlich erleichtert.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. E. von Meyer habe ich die Reactionsfähigkeit des Isocyanats auf die Repräsentanten verschiedener Körperklassen untersucht und will ich in Folgendem ausführlich darüber berichten, nachdem ich schon früher eine kurze Notiz in diesem Journal, Band 31, Seite 119 mitgetheilt habe. Erst in allerneuester Zeit sind während meiner Untersuchungen einige Arbeiten über das isocyansaure Phenyl erschienen.[3])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 74, 3 und Ber. Berl. chem. Ges. 3, 655.

[2]) Das. 17, 1284.

[3]) B. Kühn, Einwirkung auf Amidosäuren (Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2880), R. Leuckart, Reactionen des Phenylcyanats bei Gegenwart

Einwirkung des isocyansauren Phenyls auf secundäre Alkohole.

Auf primäre Alkohole, wie Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, wirkt das isocyansaure Phenyl in der Weise ein, dass sich gleiche Moleküle beider direct zu Urethanen (Carbanilidsäureäthern) vereinigen. Von einigem Interesse war es, zu untersuchen, ob bei anderen Alkoholen eine Reaction in gleichem Sinne stattfinden würde.

Als Vertreter der secundären Alkohole wurde Isopropylalkohol gewählt. Zu einigen Grammen isocyansauren Phenyls wurde gut getrockneter Isopropylalkohol gesetzt, und zwar ein geringer Ueberschuss, damit alles cyansaure Phenyl zur Wirkung gelange. Schon in der Kälte trat eine heftige Reaction unter beträchtlicher Wärmeentwickelung ein. Der Geruch nach isocyansaurem Phenyl war vollständig verschwunden, und nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher aus Benzol, noch besser aus 50proc. Alkohol umkrystallisirt wurde. Prachtvolle, weisse Nadeln schieden sich daraus ab, welche bei 90° ohne Zersetzung schmolzen. Die Analyse gab die Zusammensetzung des erwarteten Phenylcarbaminsäureisopropyläthers,

$$CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ OC_3H_7 \end{cases}.$$

Analyse:

0,1409 Grm. Subst. gaben 0,3455 Grm. CO_2 und 0,954 Grm. H_2O.
0,2664 „ „ „ bei 19° und 770 Mm. Bar. 18 Ccm. Stickstoff = 0,0209448 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2$.			Gefunden. I.	II.
C_{10}	= 120	67,05	67,09	—
H_{13}	= 13	7,27	7,58	—
N	= 14	7,80	—	7,86
O_2	= 32	17,88	—	—
	179	100,00		

Urethane bilden sich demnach auch aus secundären Alkoholen und isocyansaurem Phenyl.

---

von Aluminiumchlorid (das. 18, 873), A. W. Hofmann, Umwandlung des Phenylcyanats in Phenylcyanurat (das. 18, 764).

Einwirkung von isocyansaurem Phenyl auf Benzoïn.

Im Anschluss an den obigen Versuch wurde die Einwirkung des isocyansauren Phenyls auf das den secundären Alkoholen nahe stehende Benzoïn untersucht.

Wird Benzoïn mit überschüssigem isocyansaurem Phenyl auf dem Wasserbade erwärmt, so löst es sich vollkommen in diesem zu einer grünlichen Flüssigkeit auf, welche schon auf dem Wasserbade erstarrt. Aus Benzol krystallisirt diese Masse in farblosen Blättchen, welche bei 163° schmelzen. Gleiche Moleküle Benzoïn und isocyansaures Phenyl haben sich in der Weise vereinigt, dass sich der Hydroxylwasserstoff des Benzoïns mit einem Molekül isocyansauren Phenyls zu dem Radical Carbanilid verbindet, und dieses Radical an Stelle dieses Wasserstoffatoms tritt, gemäss folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CHOH \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CO \end{matrix}\right| N = \begin{matrix} C_6H_5CHO\left(CON\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right) \\ C_6H_5CO \end{matrix}.$$

Man hat den erhaltenen Körper als Carbanilidobenzoïn:

$$\begin{matrix} C_6H_5CHO\left(CON\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right) \\ C_6H_5CO \end{matrix} \text{ aufzufassen.}$$

Analyse:

I. 0,2099 Grm. Subst. gaben 0,5768 Grm. CO_2 u. 0,1014 Grm. H_2O.
II. 0,1826 „ „ „ bei 13° und 751 Mm. Bar. 7 Ccm. N = 0,00782359 Grm. N.

Berechnet für $C_{21}H_{17}NO_3$.			Gefunden. I.	II.
C_{21}	= 252	76,13	76,03	—
H_{17}	= 17	5,14	5,44	—
N	= 14	4,23	—	4,28
O_3	= 48	14,50	—	—
	331	100,00		

Einwirkung von isocyansaurem Phenyl auf Phenole.

Der folgende Versuch zeigt, dass, analog dem Verhalten des isocyansauren Phenyls zu Alkoholen, auch Phenole mit demselben in Wechselwirkung treten.

Zu dem isocyansauren Phenyl wurde Phenol im Ueberschuss gesetzt. Schon in der Kälte trat eine Reaction ein, doch musste dieselbe auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden. Der ebenfalls entstehende Krystallbrei wurde aus Benzol umkrystallisirt, und die erhaltenen Nadeln bei 100° getrocknet. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 126°. Die Analyse gab die Zusammensetzung des Phenylcarbaminsäurephenyläthers: $CO{NH.C_6H_5 \atop OC_6H_5}$.

Analyse:

0,2438 Grm. Substanz gaben bei 10° und 764 Mm. Bar. 13,6 Ccm. N = 0,01613 Grm. N.

Für $C_{13}H_{11}NO_2$ berechnet.	Gefunden.
N = 6,57 %	6,61 %

Dass die so erhaltenen Körper wirklich Urethane sind, zeigt ihr Verhalten gegen Alkalien. Wurde der erhaltene Phenylcarbaminsäureäther mit verdünnter Natronlauge gekocht, so bildet sich kohlensaures Natron, Anilin und Phenol nach folgender Gleichung:

$$CO{NH.C_6H_5 \atop OC_6H_5} + 2NaOH = CO_3Na_2 + C_6H_5OH + C_6H_5NH_2,$$

welche Produkte bestimmt nachgewiesen wurden. Kocht man den Aether mit verdünntem wässrigem Ammoniak, so löst sich derselbe, und beim Erkalten krystallisirt Monophenylharnstoff mit dem Schmelzpunkt 147° in langen Prismen aus.

A. W. Hofmann macht darauf aufmerksam[1]), dass er den Aether durch Behandeln von Diphenylcyanat und Phenol erhielt, und dass er ihn darauf auch direct aus Phenylcyanat und Phenol darstellte.[2])

Die Frage liegt nahe, ob Derivate des Phenols von stärker saurem Charakter mit dem isocyansauren Phenyl sich, wie das Phenol, verbinden, oder ob die Reactionsfähigkeit mit dem Eintritt elektronegativer Radicale abnimmt, eventuell ganz aufhört. Letzteres ist der Fall.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 17, 517.

[2]) Das. 4, 429.

Orthonitrophenol gab mit isocyansaurem Phenyl auf dem Wasserbade gar keine Reaction, auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 150°—170° trat, selbst nach stundenlangem Erwärmen, nur der geringste Theil der angewandten Substanzen in Reaction. In der erhaltenen dunklen Flüssigkeit befanden sich noch reichliche Mengen Isocyanat und Nitrophenol. Aus derselben liess sich schwierig eine geringe Menge eines bei 115° schmelzenden, aus Benzol in weissen Nadeln krystallisirenden Körpers durch fractionirte Krystallisation ausscheiden. Aus 30 Grm. Nitrophenol wurden in drei Portionen zusammen 0,27 Grm. gewonnen. Die Analyse[1]) giebt nur annähernd die Zahlen für den erwarteten Phenylcarbaminsäurenitrophenyläther: $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C_6H_5}{OC_6H_4NO_2}$. Grund hiervon ist, dass, um nicht noch weniger Substanz zu erhalten, von einer vollständigen Reindarstellung abgesehen wurde.

Treten noch mehr Nitryle in das Phenol ein, erhält dasselbe also noch saurere Eigenschaften, wie z. B. in der Pikrinsäure, so vermag das isocyansaure Phenyl nicht mehr darauf einzuwirken. Bei anhaltend hoher Temperatur und starkem Druck blieben Pikrinsäure und isocyansaures Phenyl vollständig unverändert.

Durch Erhitzen von Urethanen mit überschüssigem isocyansaurem Phenyl konnte in erstere kein weiteres Molekül Isocyanat eingeführt werden. Das schon begonnene Studium der Einwirkung auf andere Alkohole, wie Resorcin, Brenzkatechin etc. habe ich, in Folge einer Mittheilung A. W. Hofmann's[2]), welcher dieses Gebiet für Herrn Henry Lloyd Snape reservirt, abgebrochen.

---

[1]) I. 0,1729 Grm. Substanz gaben 0,3779 Grm. CO_2 und 0,717 Grm. H_2O.

II. 0,0956 Grm. Subst. gaben bei 14° und 758 Mm. Bar. 8,2 Ccm. = 0,00986 Grm. N.

	C	H	N
Für $C_{13}H_{10}N_2O_4$ berechnet:	60,46 %	3,51 %	10,85 %
„ „ gefunden:	59,69 „	4,55 „	10,31 „

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 18, 518.

Einwirkung von isocyansaurem Phenyl auf Isatin.

Das Verhalten und die Constitution des Isatins sind schon vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Man kann dasselbe als einen Alkohol (Azobenzoylcarbinol) ansehen. Diese Auffassung veranlasste mich, im Anschluss an die Untersuchungen über die Einwirkung des isocyansauren Phenyls auf Alkohole, das Verhalten des letzteren zu Isatin einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen.

Unter gewöhnlichem Druck gelang es nicht, eine Reaction zwischen beiden Körpern herbeizuführen. Wurde dagegen fein gepulvertes Isatin mit überschüssigem isocyansaurem Phenyl im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt, so trat bald die vollständige Umwandlung des Isatins ein. Je nachdem die Reaction gut verlaufen oder zu weit getrieben war, hatten sich mehr oder weniger gelbe, oft auch schwarz gefärbte Krystalle gebildet. Durch vielfache Versuche habe ich gefunden, dass die Ausbeute am besten wird, wenn man Isatin mit mehr als der berechneten Menge (gleichen Molekülen) isocyansauren Phenyls zusammenbringt, mit etwas Benzol verdünnt und nur 2—3 Stunden auf 130° erhitzt. Wenn die Reaction günstig verlaufen ist, so darf nach dem Erkalten beim Oeffnen des Rohres keine Entwicklung von Kohlensäure stattfinden, die ausgeschiedenen Krystalle sehen hellbraun bis gelb aus. Ist zu hoch oder zu lange erhitzt worden, hat man endlich nicht genügend isocyansaures Phenyl angewendet, so sind die Krystalle mit sehr viel braunem Harz verunreinigt, und beim Oeffnen der Röhre entweicht reichlich Kohlensäure. In letzterem Falle ist die Ausbeute an dem krystallinischen Produkt auf ein Minimum beschränkt, ein braunes, amorphes Pulver, welches zur Untersuchung nicht einlud, bildet dann den Hauptinhalt der Röhre. Schwierig lässt sich auch der entstandene Körper von etwa beigemengtem Isatin befreien. Zur Reinigung des Produktes wird der Röhreninhalt durch wiederholtes Waschen mit trocknem Benzol vom überschüssigen isocyansauren Phenyl und der Hauptmenge des Harzes befreit und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirt in kleinen

kanariengelben Nädelchen, welche bei 180°—185° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse[1]) der bei 100° getrockneten Substanz:

I. 0,2560 Grm. Subst. gaben 0,6343 Grm. CO_2 u. 0,0905 Grm. H_2O.
II. 0,2111 „ „ „ 0,5118 „ „ „ 0,0760 „ „
III. 0,2708 „ „ „ bei 11° und 759 Mm. Bar. 23,5 Ccm. N = 0,027986 Grm. N.

Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_3$.			Gefunden. I.	II.	III.
C_{15}	= 180	67,67	67,41	67,42	—
H_{10}	= 10	3,76	3,88	4,00	—
N_2	= 28	10,52	—	—	10,33
O_3	= 48	18,05	—	—	—
	226	100,00			

Nach diesem Befunde sind zur Bildung des Körpers gleiche Moleküle Isatin und isocyansaures Phenyl direct zusammengetreten nach der Gleichung:

$$C_8H_5NO_2 + C_6H_5CON = C_{15}H_{10}N_2O_3.$$

Ueber die Constitution desselben giebt sein chemisches Verhalten einigen, wenn auch noch nicht völlig sicheren Aufschluss. Als eine zu den Carbinolen gehörige Verbindung kann sich Isatin mit isocyansaurem Phenyl im Sinne folgender Gleichung vereinigen:

$$COC_6H_4NC(OH) + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CO\end{matrix}\right\}N = COC_6H_4NC(OCONHC_6H_5).$$

Das Radical Carbanilid: $CONHC_6H_5$ hat hiernach das Hydroxylwasserstoffatom des Isatins ersetzt. Aehnlich, wie nun aus Isatin mittelst Essigsäureanhydrid das Acetylderivat des hypothetischen Pseudoisatins hervorgeht, so scheint bei obiger Reaction eine gleiche Umsetzung stattzufinden. Das Produkt derselben ist muthmaasslich das dem „Acetylisatin“ analoge Carbanilidoisatin:

$$\underbrace{\left.C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\N.(C_2H_3O)\end{matrix}\right.\right\}CO}_{\text{Acetylisatin}} \qquad \underbrace{\left.C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\N.\left(CON\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right)\end{matrix}\right.\right\}CO.}_{\text{Carbanilidoisatin}}$$

[1]) Bei sämmtlichen Analysen blieb eine Spur unverbrannter Kohle im Verbrennungsrohre.

Dieser Auffassung gemäss will ich die in Frage stehende Verbindung Carbanilidoisatin nennen. Dasselbe zersetzt sich beim Schmelzen in Isatin und isocyansaures Phenyl, ähnlich wie sich Acetylisatin unter Bildung von Isatin zerlegt. Wird die Verbindung in viel Schwefelsäure gelöst und dann mit wenig Benzol versetzt, so färbt sich die ganze Flüssigkeit intensiv blau durch die Bildung von Indophenin. In Alkohol und Aether löst sich Carbanilidoisatin leicht, krystallisirt aber schwer und schlecht aus, am besten erhält man dasselbe aus Eisessig. Um einigen Aufschluss über die Constitution des Carbanilidoisatins zu erhalten, wurde die Einwirkung von Alkalien, Ammoniak und Aminen auf dasselbe untersucht.

1) Einwirkung von wässrigen Alkalien auf Carbanilidoisatin.

Das gelbe Carbanilidoisatin löst sich in verdünnter Kali- oder Natronlauge bei gelindem Erwärmen auf; es bilden sich die in Wasser löslichen Alkalisalze einer neuen Säure. Um diese selbst zu erhalten, wurde die klare alkalische Flüssigkeit neutralisirt, am besten mit mässig verdünnter Salzsäure. Ein reichlicher weisser Krystallbrei scheidet sich ab, der mit Wasser, in welchem er wenig löslich ist, ausgewaschen wird. Ueber Schwefelsäure getrocknet, schmilzt er zwischen 170° und 180° unter Zersetzung. Die Analysen I—IV gaben Zahlen, welche auf Carbanilidoisatinsäure stimmen, deren Entstehung durch folgende Gleichung erklärt werden kann:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\ N.CON\begin{matrix}H\\ C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}\right\}CO + H_2O =$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\ N\underset{H}{\;}CON\begin{matrix}H\\ C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}\right\}COOH.$$

Zwischen der Säure und dem Carbanilidoisatin bestehen dieselben Beziehungen, wie zwischen der Acetylisatinsäure und dem Acetylisatin.

Analyse:

I.	0,2171 Grm. Subst.	gaben	0,5086 Grm. CO_2	und	0,0837 Grm. H_2O.
II.	0,2386 „	„ „	0,5594 „	„ „	0,1017 „ „
III.	0,1308 „	„ „	bei 15° und 760 Mm. Bar. 10,9 Ccm. N = 0,01276717 Grm. N.		
IV.	0,3421 „	„ „	bei 15° und 765 Mm. Bar. 29,2 Ccm. N = 0,0344297 Grm. N.		

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_4$.			Gefunden. I.	II.	III.	IV.
C_{15}	= 180	63,37	63,88	63,91	—	—
H_{12}	= 12	4,22	4,22	4,73	—	—
N_2	= 28	9,85	—	—	9,72	10,05
O_4	= 64	22,56	—	—	—	
	284	100,00				

Die Carbanilidoisatinsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig, nur wenn sie sehr lange auf 110° erhitzt wird, zersetzt sie sich allmählich in Carbanilidoisatin und Wasser. Die anfangs weisse Masse färbt sich intensiv gelb. Nur schwierig löst sich dieselbe in Alkohol nach längerem Kochen damit. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich nach längerem Stehen Krystallnädelchen ab, welche schon bei 175° schmelzen. Da die Krystalle in Alkohol leichter löslich sind, als die Säure selbst, so war zu vermuthen, dass der Alkohol nicht nur als indifferentes Lösungsmittel gedient habe, sondern in Reaction getreten sei. In der That konnte bei allen weiteren Versuchen, besonders wenn die Säure im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt wurde, reichliche Entwickelung von Kohlensäure wahrgenommen werden.

Analyse der aus Alkohol krystallisirten Nadeln:

I.	0,1996 Grm. Subst.	gaben	0,5233 Grm. CO_2	und	0,1166 Grm. H_2O.
II.	0,1562 „	„ „	0,4115 „	„ „	0,0869 „ „
III.	0,2240 „	„ „	bei 15° und 743 Mm. Bar. 20,5 Ccm. N = 0,02346 Grm. N.		
IV.	0,1798 „	„ „	bei 19° und 757 Mm. Bar. 17,3 Ccm. N = 0,0197985 Grm. N.		

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$.			Gefunden. I.	II.	III.	IV.
C_{16}	= 129	71,60	71,49	71,84	–	·
H_{16}	= 16	6,00	6,46	6,17	—	—
N_2	= 28	10,45	—	—	10,47	10,45
O_2	= 32	11,95	—	—	—	—
	268	100,00				

Carbanilidoisatinsäure hat also Kohlensäure und Wasser abgespalten und dafür die Elemente eines Moleküls Aethylalkohol aufgenommen:

$$C_{15}H_{12}N_2O_4 + C_2H_6O = C_{16}H_{16}N_2O_2 + CO_2 + H_2O.$$

Um noch schärfer nachzuweisen, dass Alkohol in Reaction getreten ist, wurde die Säure anstatt mit Aethyl- mit Methylalkohol behandelt. Ganz in derselben Weise vereinigen sich die Bestandtheile des Methylalkohols unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser mit Carbanilidoisatinsäure:

$$C_{15}H_{12}N_2O_4 + CH_3(OH) = C_{15}H_{14}N_2O_2 + H_2O + CO_2.$$

Analyse:

0,2261 Grm. Subst. gaben 0,5874 Grm. CO_2 und 0,1208 Grm. H_2O.

Für $C_{15}H_{14}N_2O_2$	berechnet.	Gefunden.
C_{15}	70,87	70,85
H_{14}	5,51	5,91

Die Reaction mit Methylalkohol tritt erst bei circa 100° ein, wird also im zugeschmolzenen Rohre vorgenommen. Erhitzt man nur zur Siedehitze des Methylalkohols, so löst sich die Säure nicht. Diese Methylverbindung schmilzt bei 197°. Wird dieselbe mit starker Salzsäure behandelt, so färbt sie sich sofort gelb. Im Rohre mit Salzsäure auf 100° erhitzt, entweicht beim Oeffnen ein Gas, welches, mit grün gesäumter Flamme brennend, als Chlormethyl erkannt wurde. Ganz analog bildet sich Chloräthyl durch Behandeln des obigen Aethylkörpers mit Salzsäure. Der mit Salzsäure erhaltene Körper ist in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und konnte für die Analyse nicht rein genug erhalten werden. Ueber 200° erhitzt, färbt er sich unter Zersetzung roth. Gegen Alkalien verhält er sich ganz indifferent, zeigt

überhaupt keine sauren Eigenschaften. Krystallisirt man ihn aus Methyl- oder Aethylalkohol um, so scheint er sich mit diesem unter Bildung der oben beschriebenen Verbindungen wieder zu vereinigen, wenigstens ändert er dadurch seinen Schmelzpunkt und besitzt die Schmelztemperaturen obiger Aethyl- und Methylverbindungen, 175° und 197°. Behandelt man den durch Salzsäure erhaltenen Körper mit alkoholischem Ammoniak, so tritt nur der Alkohol in Wirkung, es bildet sich der Aethylkörper $C_{16}H_{16}N_2O_2$, wie durch die Analyse festgestellt wurde. Eine bestimmte Ansicht über die Constitution dieser mit Alkoholen aus der Carbanilidoisatinsäure erhaltenen Körper: $C_{16}H_{16}N_2O_2$ und $C_{15}H_{14}N_2O_2$ kann aus den vorhergehenden Versuchen nicht gewonnen werden; ich muss mich vorläufig mit der Mittheilung ihrer empirischen Zusammensetzung begnügen.

Obgleich die Carbanilidoisatinsäure deutlich saure Eigenschaften hat, so konnte doch ihr Silber-, Blei- oder Kupfersalz nicht dargestellt werden. Das Ammoniaksalz jedoch entsteht durch Lösen der Säure in wässrigem Ammoniak. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und erstarrt erst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure. Schon bei gelindem Erwärmen spaltet das Salz Ammoniak ab und geht wieder in die freie Säure über.

Einwirkung von Ammoniak auf Carbanilidoisatin.

Alkoholisches Ammoniak wirkt schon in der Kälte auf Carbanilidoisatin ein, unter augenblicklicher Entfärbung des letzteren. Durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaction zu Ende geführt. Ein schön weisses Krystallpulver hat sich abgeschieden, welches von Alkohol nur schwierig aufgenommen wird. Andere Lösungsmittel sind ungeeignet. Die aus Alkohol umkrystallisirten Nadeln schmelzen bei 229° unter Gasentwicklung. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1266 Grm. Subst. gaben 0,2958 Grm. CO_2 u. 0,0595 Grm. H_2O.
II. 0,1978 „ „ „ 0,4624 „ „ „ 0,0896 „ „
III. 0,1711 „ „ „ bei 16° u. 759 Mm. Druck 21,5 Ccm. N = 0,025035 Grm. N.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O_3$.			Gefunden. I.	II.	III.
C_{15}	= 180	63,60	63,72	63,80	—
H_{13}	= 13	4,60	5,15	5,03	—
N_3	= 42	14,84	—	—	14,63
O_3	= 48	16,96	—	—	—
	283	100,00			

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Körper das Amid der Carbanilidoisatinsäure:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO \\ N\underset{H}{}\left(CON\begin{matrix}H \\ C_6H_5\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}CONH_2.$$

Das Amid zeigt noch saure Eigenschaften, es löst sich in verdünnter Natronlauge und fällt auf Zusatz von Salzsäure krystallinisch aus. Der ausgeschiedene Körper schmilzt, ohne umkrystallisirt zu werden, bei 227°. Die Natronlauge bewirkt eine theilweise Zersetzung des Amids, denn es kann während der Reaction deutlich Ammoniak nachgewiesen werden. Doch lässt die Analyse des ausgefällten Körpers keinen Zweifel darüber, dass das in Natronlauge gelöste und mit Salzsäure ausgefällte Produkt nichts Anderes als das ursprüngliche Amid ist.

Analyse:

I. 0,2754 Grm. Subst. gaben 0,6405 Grm. CO_2 u. 0,1158 Grm. H_2O.
II. 0,2188 „ „ „ bei 18° und 761 Mm. Bar. 27,6 Ccm. N = 0,031922 Grm. N.

	C	H	N
Für das Amid berechnet:	63,60	4,60	14,84
„ „ „ gefunden:	63,40	4,64	14,59

Mit salpetriger Säure in Eisessiglösung tritt eine tiefer gehende Zersetzung ein. Das mit Eisessig angerührte Amid löst sich beim Einleiten von salpetriger Säure, wobei sich die ganze Masse unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff erwärmt. Während des Erkaltens scheidet sich die neue Verbindung ab, welche aus viel Alkohol umkrystallisirt wurde. Dieselbe ist gegen starke Agentien, wie

conc. Natronlauge, vollständig indifferent, bei 270° schmilzt sie noch nicht. Ihre Entstehung erhellt aus der Gleichung:

$$C_{15}H_{13}N_3O_3 + NOOH = C_{14}H_{12}N_2O_2 + CO_2 + 2N + H_2O.$$

Sie scheint in sehr naher Beziehung zu den aus der Carbanilidoisatinsäure durch Behandeln mit Methyl- und Aethylalkohol hervorgehenden Verbindungen zu stehen, doch konnte sie nicht in erstere übergeführt werden.

Analyse:

I. 0,3075 Grm. Subst. gaben 0,7903 Grm. CO_2 u. 0,1493 Grm. H_2O.
II. 0,1546 „ „ „ bei 17° u. 750 Mm. Bar. 15,7 Ccm. N = 0,0179765 Grm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2$.			Gefunden. I.	II.
C_{14}	= 168	70,00	70,11	—
H_{12}	= 12	5,00	4,85	—
N_2	= 28	11,65	—	11,63
O_2	= 32	13,55	—	—
	240	100,00		

Einwirkung von Aethylamin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf Carbanilidoisatin.

Eine 33proc. alkoholische Lösung von Aethylamin wurde mit der gleichen Menge Alkohol versetzt und mit Carbanilidoisatin längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach und nach löste es sich vollkommen auf. Aus der schwach gelb gefärbten Lösung krystallisirten nach längerem Stehen weisse Nädelchen aus. Sie schmolzen unter Gasentwicklung vollständig bei 210°, nachdem sie schon vorher bei 195° theilweise Zersetzung erlitten hatten. Die Reaction zwischen beiden Substanzen ist der zwischen Ammoniak und Carbanilidoisatin ganz analog verlaufen. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{17}H_{17}N_3O_3$, wahrscheinlich Carbanilidoisatinsäureäthylamid:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} CO \\ N\underset{H}{}\left(CON\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}CO.NH.C_2H_5$$

hat sich gebildet.

Analyse:

0,1371 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei 21° und 752 Mm. Bar. 16,4 Ccm. N = 0,01867 Grm. N.

Für $C_{17}H_{17}N_3O_3$ berechnet: 13,50 % N, gefunden: 13,38 % N.

Dieses äthylirte Amid hat gleich dem oben beschriebenen Amid saure Eigenschaften, löst sich in Alkalien und fällt auf Zusatz von Salzsäure wieder aus.

Phenylhydrazin reagirt in der Weise auf Carbanilidoisatin, dass durch Vereinigung gleicher Moleküle dieser Körper das Phenylhydrazid der Carbanilidoisatinsäure:

$$C_6H_5\left\{\begin{matrix}CO \\ N\underset{H}{}CON\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}\right\}CON\begin{matrix}NH_2\\C_6H_5\end{matrix}$$

entsteht.

Gleiche Theile Phenylhydrazin und Carbanilidoisatin wurden mit der zehnfachen Menge Alkohol zusammengebracht. Sehr leicht löst sich dann in der Kälte das Carbanilidoisatin auf, während dasselbe für sich in Alkohol ziemlich schwierig löslich ist. Nach halbstündigem Stehen scheiden sich reichlich Krystalle ab, welche durch Waschen mit kaltem Alkohol vom überschüssigen Phenylhydrazin befreit und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Aus Alkohol fällt der Körper mehr flockig als in Krystallen aus und schmilzt bei 193°.

0,1083 Grm. Subst. bei 18° und 761 Mm. Bar. gaben 13,6 Ccm. = 0,01573 Grm. N.

Für $C_{21}H_{18}N_4O_3$ berechnet: 14,97 % N, gefunden: 14,52 % N.

Mit Hydroxylamin bildet sich durch Vereinigung von Carbanilidoisatin das Hydroxylamid der Carbanilidoisatinsäure. Obgleich das Hydroxylamin als salzsaures Salz angewendet wurde, so trat doch die Reaction schon auf dem Wasserbade ein. Das flockig ausgefallene Hydroxylamid wurde durch Waschen mit Methylalkohol vom Hydroxylamin befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Die undeutlich krystallisirten Nadeln schmelzen bei 225°. Andere Lösungsmittel sind zum Umkrystallisiren noch weniger geeignet.

Analyse:

I. 0,1265 Grm. Subst. gaben bei 24° u. 761 Mm. Bar. 15,9 Ccm. N = 0,01740595 Grm. N.

II. 0,2217 Grm. Subst. gaben bei 22° u. 755 Mm. Bar. 27,8 Ccm. N = 0,03128 Grm. N.

Für das Hydroxylamid: $C_{15}H_{13}N_3O_4$ berechnet: 14,05 % N, gefunden: 14,11 % N und 14,11 % N.

Einwirkung von isocyansaurem Phenyl auf Anthranilsäure.

Isocyansaures Phenyl tritt mit zwei Molekülen der Fettsäuren, z. B. der Essigsäure, derart in Wechselwirkung, dass unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure Anilide entstehen. Die Einwirkung von Amidosäuren ist kurz von R. Kühn angegeben. Derselbe enthielt z. B. durch Vereinigung gleicher Moleküle von Meta-Amidobenzoësäure und Isocyanat eine Phenyluramidobenzoësäure. Durch den folgenden Versuch sollte die Frage entschieden werden, in welcher Weise die der Amidobenzoësäure isomere Anthranilsäure mit Isocyanat reagiren würde. Die gehegte Erwartung, dass eine Einwirkung bei der Anthranilsäure nicht in diesem Sinne stattfinden werde, hat sich bestätigt.

Fein gepulverte Anthranilsäure wurde mit mehr als zwei Theilen isocyansauren Phenyls zusammengebracht. Schon in der Kälte beginnt eine lebhafte Reaction. Unter starkem Aufschäumen und beträchtlicher Wärmeentwickelung entweicht reichlich Kohlensäure. Die beim Erkalten erstarrende Masse wurde durch Benzol vom anhaftenden isocyansauren Phenyl befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Die daraus abgeschiedenen weissen Nädelchen schmelzen bei 218°. Nach der Analyse dieses Produktes hat sich o-Amidobenzoyldiphenylharnstoff gemäss folgender Gleichung gebildet:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases} + 2C_6H_5CON = CO\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NC_6H_5.\left(C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CO\end{matrix}\right)\end{matrix} + CO_2.$$

Analyse:

I. 0,2869 Grm. Subst. gaben 0,7616 Grm. CO_2 u. 0,1355 Grm. H_2O.

II. 0,24415 Grm. Subst. gaben bei 13° u. 758 Mm. Bar. 26,2 Ccm. N = 0,03088 Grm. N.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3O_2$.			Gefunden. I.	II.
C_{20}	= 240	72,51	72,43	—
H_{17}	= 17	5,14	5,24	—
N_3	= 42	12,69	—	12,66
O_2	= 32	9,66	—	—
	331	100,00		

Einwirkung von isocyansaurem Phenyl auf Essigsäureanhydrid.

Man konnte erwarten, dass das Isocyanat auf Essigsäureanhydrid unter Bildung von Diacetanilid nach folgender Gleichung einwirken werde:

$$C_6H_5NCO + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = C_6H_5N\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix} + CO_2.$$

Da beim Erwärmen von Isocyanat und Anhydrid im Kochfläschchen keine Einwirkung stattfand, so wurden beide Agentien, und zwar letzteres im Ueberschuss, mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt. Beim Oeffnen entwich reichlich Kohlensäure. Die Flüssigkeit, welche sich sehr dunkel gefärbt hatte, wurde der Destillation unterworfen. Nachdem das überschüssige Anhydrid abdestillirt war, ging zwischen 200° und 280° ein gelbes Oel über. Dasselbe erstarrte beim Erkalten zu einem strahligen Nadelaggregat und krystallisirte aus Benzol in seideglänzenden Nadeln, welche bei 111°—112° schmelzen. Der Schmelzpunkt von Diacetanilid liegt bei 111°, der des Acetanilids bei 112°, so dass die Identität des erhaltenen Körpers mit einer von beiden Substanzen durch den Schmelzpunkt nicht festgestellt werden konnte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3015 Grm. Subst. gaben bei 12° und 750 Mm. Bar. 26,2 Ccm. = 0,030688 Grm. N.

Für $C_6H_5NHC_2H_3O$ berechnet: 10,36 % N, gefunden: 10,16 % N.

Also nicht Diacetanilid, sondern Acetanilid war das Endprodukt der Reaction.

Schon in einer vorläufigen Mittheilung sprach ich die Vermuthung aus, dass ursprünglich Diacetanilid entstanden

sei, wie nach obiger Gleichung erwartet wurde, dass sich aber dasselbe bei der Destillation in Acetanilid umgesetzt habe. Die folgenden Versuche bestätigen diese Ansicht vollkommen. Durch Erhitzen von Anilin mit Eisessig im Rohre auf 130° wurde reines Diacetanilid dargestellt und das Produkt der Destillation unterworfen. Dabei war das Diacetanilid in Acetanilid übergegangen, die Krystalle waren nicht mehr Blättchen, sondern derbe Nadeln von 112° Schmelzpunkt.

0,3255 Grm. Subst. gaben bei 21° u. 751 Mm. Bar. 29,8 Ccm. N = 0,03816 Grm. N.

Für C_8H_9NO berechnet: 10,36 %, gefunden: 10,29 % N.

Zum Ueberfluss wurde auch noch das Phenylsenföl, welches dem Isocyanat in seinem Verhalten sehr ähnlich ist, mit Essigsäureanhydrid behandelt. Auf ganz analoge Weise entstand dann ein bei 200°—300° siedendes Oel unter Bildung von Kohlenoxysulfid. Die erstarrten Nadeln gaben gereinigt ebenfalls bei der Analyse die Zahlen für Acetanilid.

0,2952 Grm. Subst. gaben bei 22° u. 754 Mm. Bar. 27,2 Ccm. N = 0,0305646 Grm. N.

Für C_8H_9NO berechnet: 10,36 % N, gefunden: 10,29 % N.

Als weiterer Beweis, dass Acetanilid nicht das directe Produkt der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Essigsäureanhydrid ist, muss eine erst kürzlich von R. Kühn[1]) gemachte Mittheilung angeführt werden. Acetanilid giebt danach mit Phenylisocyanat, im Rohre auf 200° erhitzt, Diphenylharnstoff und einen noch nicht näher bestimmten Körper. Die Bildung von Diphenylharnstoff konnte aber bei den mit Anhydrid angestellten Versuchen nicht beobachtet werden, ein Zeichen, dass Acetanilid erst nachträglich entstanden ist, da sonst das isocyansaure Phenyl weiter auf Acetanilid eingewirkt haben müsste.

Einwirkung von Chlor und Brom auf isocyansaures Phenyl.

Bei der Reactionsfähigkeit des isocyansauren Phenyls war zu erwarten, dass dasselbe mit Chlor und Brom Ver-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 18, 1477.

bindungen eingehen werde. Zuerst wurde die Einwirkung des Chlors studirt.

Das isocyansaure Phenyl wurde mit der 10—15fachen Menge Chloroform, als einer gegen Chlor fast unempfindlichen Flüssigkeit, in einem mit Kühler versehenen Kochfläschchen gelöst, und ein von Salzsäure befreiter und mit Schwefelsäure gut getrockneter Chlorstrom eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit fängt die Chloroformlösung an, sich zu trüben und scheidet einen reichlichen Brei schöner, weisser Krystalle aus. Der Inhalt des Kochfläschchens erwärmt sich dabei merklich, ohne dass durch Abkühlen oder Erwärmen die Reaction beeinflusst würde. Rathsam ist es, ein sehr weites Einleitungsrohr zu verwenden, da ein enges schon nach kurzer Zeit verstopft wird. Während der ganzen Operation geht Salzsäure weg. Die Krystalle wurden durch sorgfältiges Waschen mit Chloroform vom anhaftenden isocyansauren Phenyl befreit, doch schon an der Luft hauchen dieselben wieder Isocyanat aus. Wegen der leichten Zersetzlichkeit musste von einer Reinigung durch Umkrystallisiren abgesehen, und nur das über Schwefelsäure sorgfältig getrocknete Produkt analysirt werden.

Analyse:

I. 0,2705 Grm. Subst. gaben 0,4293 Grm. CO_2 u. 0,0731 Grm. H_2O.
II. 0,4061 „ „ „ bei 15° u. 763 Mm. Bar. 25,2 Ccm. N = 0,029635 Grm. N.
III. 0,3785 „ „ „ 0,5660 Grm. AgCl u. 0,0041 Grm. Ag = 0,1420 Grm. Cl.

Berechnet für $C_7H_5NOCl_2$.				Gefunden.		
				I.	II.	III.
C_7	=	84	44,44	43,95	—	—
H_5	=	5	2,65	3,00	—	—
N	=	14	7,31	—	7,30	—
O	=	16	8,04	—	—	—
Cl_2	=	71	37,56	—	—	37,78
		190	100,00			

Zwei Atome Chlor addiren sich demnach direct zu einem Molekül isocyansauren Phenyls, so dass

Phenylisocyanatdichlorid, $C_6H_5CON.Cl_2$,

entsteht. Das Chlorid ist äusserst unbeständig und zerfällt leicht in seine Componenten. Bringt man es in Wasser, so bildet sich ein Oel, welches sich sehr bald mit dem Wasser zu Krystallen von Carbanilid umsetzt. Das Wasser selbst giebt deutliche Chlorreaction.

Ausser diesem, in der Hauptsache entstehenden Dichlorid liess schon die Entwicklung von Salzsäure die Bildung von Chlorsubstitutionsprodukten erwarten. Verdampft man das von den Krystallen abfiltrirte Liquidum, am besten ohne Erwärmen im luftverdünnten Raume, so bleibt ein durch sehr viel rothes Harz verunreinigter Körper zurück, welcher in Nädelchen krystallisirt. Das Produkt löst sich ausserordentlich leicht in Benzol, Chloroform und Alkohol; am besten eignet sich Petroleumäther zum Umkrystallisiren. Es gelang nicht, den Körper in einer zur Analyse hinreichenden Menge rein darzustellen. Der Schmelzpunkt der Nädelchen liegt bei 67°. Da anzunehmen ist, dass Chlor in derselben Weise reagirt wie Brom, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sich ein dem später zu besprechenden Bromkörper analoges Monochlorphenylisocyanat gebildet hat.

Brom wirkt auf eine Lösung des isocyansauren Phenyls in Chloroform ganz ähnlich ein, wie Chlor. Das Brom wurde tropfenweise zu dem mit Chloroform verdünnten Isocyanat gesetzt. Anfangs tritt vollständige Entfärbung ein. Unter Bromwasserstoffentwicklung bildete sich ein reichlicher Brei weisser Krystalle. Der zuerst ausfallende Theil derselben wurde für sich vereinigt und analysirt.

Analyse:

0,2379 Grm. Subst. gaben 0,2618 Grm. CO_2 u. 0,0490 Grm. H_2O.
0,3316 „ „ „ bei 19° und 749 Mm. Bar. 14 Ccm. N = 0,016106 Grm. N.

Für Phenylisocyanatdibromid, $C_6H_5CON.Br_2$:

		Berechnet.	Gefunden.
C_7	=	30,11 %	30,01 %
H_5	=	1,79 „	2,28 „
N	=	5,01 „	4,93 „

Der Bromkörper gleicht in seinen Eigenschaften genau dem Dichlorid. An der Luft zersetzt er sich leicht in seine Componenten.

Während die zuerst ausfallenden Portionen des Dibromids vollkommen homogen sind, findet sich in den Portionen nach dem Ende der Reaction hin eine geringe Menge eines in Chloroform ebenfalls unlöslichen Körpers. Derselbe blieb beim Zersetzen des Dibromids zurück, schmilzt über 200° unter Zersetzung, aber ohne Abgabe von Isocyanat, und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Nach einer Stickstoffbestimmung zu urtheilen, ist dieser Körper vielleicht Dibromphenylisocyanat (für $C_6H_3Br_2.CON$ berechnet: 5,05 % N, gefunden: 5,01 % N). Ein analoger Körper wurde durch Behandeln des isocyansauren Phenyls mit Chlor nicht erhalten.

Nach dem Verdampfen der abfiltrirten Chloroformlösung bleibt eine ausserordentlich leicht lösliche, durch braune Harze stark verunreinigte Substanz zurück, welche aus Petroleumäther in anscheinend ganz reinen Nadeln krystallisirt. Wurde die Krystallisation jedoch wiederholt, so schied sich wieder etwas von dem braunen Harze ab. Von verschiedenen Portionen wurden Analysen ausgeführt, doch gaben dieselben keine scharfen Zahlen, was wohl von der oben erwähnten Verunreinigung, als auch von einem geringen Chlorgehalt herrühren mag. Die gefundenen Zahlen[1]) weisen einigermaassen auf die Zusammensetzung des

Monobromphenylisocyanats, $C_6H_4Br.CON$,

hin.

In der Hauptsache entstehen also beim Behandeln des isocyansauren Phenyls mit Chlor und Brom Additionsprodukte und erst in zweiter Linie Substitutionsprodukte, deren Zusammensetzung noch nicht scharf bestimmt werden konnte.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf isocyansaures Phenyl.

In der Absicht, das von E. Sell untersuchte, aus Phenylsenföl durch Behandlung mit Chlor hergestellte Isocyan-

---

[1])

C_7	berechnet	42,42 %	gefunden	44,56,	44,23,	44,37
H_4	„	3,03 „	„	4,63,	5,01,	4,51
N	„	7,07 „	„	5,77,	5,68,	—

phenylchlorid zu erhalten, wurden gleiche Moleküle Chlor-phosphor und Isocyanat am Rückflusskühler erhitzt. Beim Sieden des Isocyanats löste sich der Chlorphosphor vollständig. Nachdem noch eine Zeitlang erhitzt worden war, wurde die Flüssigkeit abdestillirt. Von 100°—150° ging reichlich Phosphoroxychlorid über, das Isocyanat war vollständig verschwunden. Von 150° stieg das Thermometer schnell über 200°, die ganze Masse verharzte und keine Spur des nach der Gleichung:

$$C_6H_5NCO + PCl_5 = C_6H_5NCCl_2 + POCl_3$$

erwarteten Isocyanphenylchlorids ging über. Der Rückstand erstarrte zu einem stark chlorhaltigen Glase, welches nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Um einigermaassen Aufschluss über die Zusammensetzung des Produktes zu gewinnen, wurde es gepulvert und mit Zinkstaub destillirt. Bei 195°—200° ging ein gelbes Oel über, welches wiederholt rectificirt und mit Aetzkali getrocknet wurde. Das Oel hatte den deutlichen Geruch des Methylanilins, eine Stickstoffbestimmung ergab 13,72 % N (Methylanilin enthält 13,08 % N). Um ein für die Analyse geeignetes Produkt zu erhalten, wurde die Flüssigkeit mit Essigsäureanhydrid behandelt; es resultirte dabei die für Methylanilin charakteristische Acetylverbindung $C_6H_5N.CH_3.C_2H_3O$ vom Schmelzpunkt 95,5°.

Analyse:

0,1440 Grm. Subst. gaben bei 14° u. 741 Mm. Bar. 11,5 Ccm. N.

Für $C_9H_{11}NO$ berechnet: 9,39 %, gefunden: 9,39 % N.

Aus dieser Bildungsweise des Methylanilins ergiebt sich, dass in dem mit Zinkstaub erhitzten chlorhaltigen Produkt der Complex des Phenylisocyanats (C_6H_5NC) enthalten ist, welcher durch Aufnahme von 4 At. Wasserstoff in Methylanilin übergeht.

Diese Bildung des Methylanilins giebt Anlass zu der Frage: Was entsteht, wenn isocyansaures Phenyl mit Zinkstaub der trocknen Destillation unterworfen wird? Hierbei bildet sich nicht, wie durch Zersetzung des Produktes der Einwirkung von Chlorphosphor mit Isocyanat, Methylanilin,

sondern Anilin. Das übergehende Oel siedete schon nach einmaliger Rectification bei 182° und wurde durch seine charakteristischen Reactionen als Anilin erwiesen. Als Zwischenprodukt bildet sich bei diesem Process Diphenylharnstoff, welcher, für sich mit Zinkstaub destillirt, ebenfalls reichlich Anilin giebt.

Die Resultate der vorliegenden Versuche sind in der Hauptsache folgende:

Wie aus den primären Alkoholen durch directe Vereinigung mit isocyansaurem Phenyl Phenylcarbaminsäureäther hervorgehen, so entstehen aus secundären, sowie tertiären Carbinolen analoge Verbindungen. Dies wurde erwiesen für Isopropylalkohol, Benzoïn, welches den secundären Alkoholen anzureihen ist, und Phenol. Treten elektronegative Radicale substituirend in das letztere ein, so nimmt die Reactionsfähigkeit der Phenolderivate gegenüber dem isocyansauren Phenyl bedeutend ab oder erlischt ganz. o-Nitrophenol giebt nur schwierig und wenig von dem Phenylcarbaminsäurenitrophenyläther; auf Pikrinsäure wirkt isocyansaures Phenyl, selbst unter Druck bei 180°, nicht ein.

Isatin, welches den tertiären Carbinolen an die Seite gestellt werden kann, vereinigt sich ebenfalls mit dem Isocyanat, jedoch scheint hierbei eine ähnliche Umsetzung stattzufinden, wie bei der Bildung des Acetylisatins aus Isatin. Das Produkt aus jenen beiden lässt sich als Carbanilidoisatin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO \\ NCON\begin{matrix}H \\ C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}\right\}CO$, dem Acetylisatin analog, auffassen. Mit Alkalien geht dasselbe durch Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser in Carbanilidoisatinsäure über. Methyl- und Aethylalkohol verwandeln die letztere durch Aufnahme eines Moleküls des betreffenden Alkohols und unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser in eigenthümliche Verbindungen: $C_{15}H_{14}N_2O_2$ und $C_{16}H_{16}N_2O_2$, deren Constitution noch nicht festgestellt worden ist. Wird Carbanilidoisatin mit Ammoniak oder Aminen (Aethylamin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin) zusammengebracht, so bilden

sich die entsprechenden Amide der Carbanilidoisatinsäure. Salpetrige Säure verwandelt das Amid der letzteren unter Abspaltung von Kohlensäure und Stickstoff in einen indifferenten Körper: $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

Auf Anthranilsäure wirkt das Isocyanat so ein, dass zwei Moleküle desselben sich mit einem Moleküle der ersteren unter Austritt von Kohlensäure zu Amidobenzoyldiphenylharnstoff vereinigen.

Essigsäureanhydrid liefert mit isocyansaurem Phenyl unter Druck bei 150° Diacetanilid, welches durch Destillation in Acetanilid übergeht.

Chlor und Brom vereinigen sich mit isocyansaurem Phenyl zu leicht zersetzlichen Produkten von der Zusammensetzung: $C_6H_5CON.Cl_2$ und $C_6H_5CON.Br_2$, daneben entstehen noch Substitutionsprodukte, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Durch successive Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor und Zinkstaub lässt sich isocyansaures Phenyl in Methylanilin umwandeln.

Leipzig, im August 1885.

Elektrochemische Studien;

von

Wilh. Ostwald.

Dritte Abhandlung:

Ueber den Einfluss der Zusammensetzung und Constitution der Säuren auf ihre elektrische Leitfähigkeit.

1. In früheren Mittheilungen habe ich wiederholt darauf hingewiesen, dass die Affinitätseigenschaften der Säuren eine deutliche Abhängigkeit sowohl von ihren Elementen, wie auch von deren Anordnung in der Molekel aufweisen. Seit sich mir durch die Bestimmung der elektrischen Leitfähig-

keit ein ausgiebiges Hilfsmittel zur Messung der Affinitätsgrössen geboten hat, welches sich in gleich bequemer Weise auf die stärksten, wie die schwächsten Säuren, und namentlich bis zu äussersten Verdünnungen anwenden lässt, habe ich mich bemüht, die erwähnten Beziehungen an möglichst zahlreichen Stoffen zu verfolgen, und ich theile nachstehend die Ergebnisse meiner Messungen an etwa 120 Säuren mit, die ich aus möglichst verschiedenen Gebieten gewählt habe.

2. Ueber die Technik der Versuche habe ich meinen früheren Mittheilungen nicht viel hinzuzufügen. Die Gehaltsbestimmungen der Lösungen wurden fast ausnahmslos durch Titriren mit verdünntem Barytwasser unter Benutzung verschiedener Indicatoren, namentlich Phenolphtaleïn und Orthonitrophenol, ausgeführt; letzteres bewährte sich vielfach bei Oxysäuren, die sich mit Phenolphtaleïn nicht titriren lassen, wie Mekonsäure, Para- und Meta-Oxybenzoësäure u. a. Abstammung und Eigenschaften der benutzten Präparate sind an den entsprechenden Orten angegeben. Die Messungen wurden ausschliesslich bei 25° ausgeführt; von jeder Säure gelangten Lösungen zur Untersuchung, deren Verdünnungen wie die ganzen Potenzen von zwei zunahmen, und zwar bis zu 4096 oder 8192 Lit. pro Gramm-Molekül der Säure. Jede Säure ist zweimal untersucht worden.

3. Die Zahlen der nachfolgenden Tabellen geben moleculare Leitfähigkeiten nach meiner früheren Definition, bezogen auf den Werth des Maximums, gleich 90, und zwar in zwei Reihen die unabhängigen Messungen, und sodann das Mittel daraus. Ich habe in den meisten Fällen die Werthe log tang . *w* und ihre Differenzen berechnet und hinzugefügt. Wenn auch die fragliche Formel noch nicht rationell begründet ist, so gewährt sie doch einen verhältnissmässig guten Anschluss an die Erfahrung, und aus dem Gange der Differenzen lassen sich häufig wichtige Schlüsse auf die Eigenschaften der Säuren ziehen. Ferner dienen die Differenzen sehr gut zur Entdeckung von Messungs- und Rechenfehlern, welche bei einem so reichlichen Zahlenmaterial, wie das vorliegende, sich nicht leicht ganz vermeiden lassen.

I. Wasserstoffsäuren.

4. Ich habe in meiner vorigen Abhandlung bereits die Zahlenwerthe der Leitfähigkeit von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure mitgetheilt, und erinnere deshalb hier nur daran, dass die genannten drei Säuren schon in halb- und viertel-normaler Lösung dem Maximum ziemlich nahe sind. Sie gehören daher zu den stärksten Säuren, die es giebt. Sie stehen sich ferner ausserordentlich nahe, so dass äquivalente Lösungen derselben fast vollkommene Gleichheit der Leitfähigkeit aufweisen.

Da ich mich späterhin vielfach auf die betreffenden Zahlen beziehen muss, so stelle ich die Mittelwerthe der Leitfähigkeiten hier nochmals übersichtlich zusammen:

Tab. 1.

p	v	HCl	HBr	HJ
1	2	77,9	80,4	80,4
2	4	80,9	83,4	83,2
3	8	83,6	85,1	84,9
4	16	85,4	86,6	86,4
5	32	87,0	87,9	87,6
6	64	88,1	88,9	88,7
7	128	88,7	89,4	89,4
8	256	89,2	89,6	89,7
9	512	89,6	89,7	89,7
10	1024	89,5	89,5	89,3
11	2048	89,5	88,9	89,0
12	4096	88,6	87,6	87,8

5. Als viertes Glied wird diesen Säuren gewöhnlich die Fluorwasserstoffsäure angereiht. Nach den Messungen Thomsen's über die Verdrängung der Flusssäure aus ihrer Natriumverbindung durch Salzsäure, aus welchen derselbe eine höchst geringe „Avidität“ der ersteren Säure berechnete, ist ein kleiner Werth des molecularen Leitvermögens zu erwarten, dessen Bestätigung um so interessanter ist, als die Flusssäure eine ungewöhnlich grosse Neutralisationswärme besitzt und daher nach den von Berthelot noch immer vertretenen Anschauungen auch als besonders starke Säure wirken müsste. Meine Messungen ergaben folgende Werthe:

Tab. 2. Fluorwasserstoffsäure, HFl.

p	v	w_1	w_2	w	log tang w	Diff.
2	4	6,52	6,55	6,54	9,0594	0,0823
3	8	7,87	7,91	7,89	9,1417	0,1046
4	16	9,98	10,02	10,00	9,2463	0,1219
5	32	13,13	13,15	13,14	9,3682	0,1273
6	64	17,36	17,40	17,38	9,4955	0,1347
7	128	23,10	23,12	23,11	9,6302	0,1365
8	256	30,28	30,32	30,30	9,7667	0,1434
9	512	39,06	39,15	39,11	9,9101	0,1583
10	1024	49,27	49,70	49,49	10,0684	0,1625
11	2048	59,52	59,60	59,56	10,2309	0,1945
12	4096	—	69,42	69,42	10,4254	

Während Salzsäure bei der Verdünnung $v = 4$ die Leitfähigkeit 78,9 aufweist, ist die der Flusssäure etwa zwölf Mal geringer. Sie entspricht ungefähr der selenigen Säure und ist noch schwächer als Monochloressigsäure. Dies Ergebniss stimmt mit dem von Thomsen's Messungen überein und liefert einen neuen Beweis dafür, dass die Affinitätseigenschaften der Säuren mit ihren Neutralisationswärmen in keiner erkennbaren Beziehung stehen.

Bei den Versuchen mit Flusssäure waren alle Glastheile des Apparates mit Wachs und Paraffin überzogen worden, so dass die Säure sich nicht verunreinigen konnte. Doch enthielt das verwendete „chemisch reine" Präparat kleine Mengen Kieselflusssäure, denn es gab mit Barytwasser eine geringe Trübung, und beim Titriren schlug die rothe Farbe des Phenolphtaleïns wiederholt nach einigen Secunden in weiss um, einer Umwandlung der Kieselflusssäure in Kieselsäure und Flusssäure unter dem Einfluss des Alkalis entsprechend. Dieser Umstand, dem ich aus Mangel an den erforderlichen Geräthen von Platin einstweilen nicht abzuhelfen im Stande war, macht die obenstehenden Messungen etwas unsicherer, als meine anderen, doch kann der mögliche Fehler 3 bis 5 Proc. nicht übersteigen. Insbesondere schreibe ich das schliessliche auffallend schnelle Anwachsen der Werthe der Gegenwart der Kieselflusssäure (s. w. u.) zu.

Jedenfalls aber sieht man, dass die Fluorwasserstoffsäure von den drei anderen Wasserstoffsäuren ganz wesent-

lich verschieden ist. Es wäre noch die Frage aufzuwerfen, ob man sie nicht, wie durch die Bildung von sauren Salzen und Doppelverbindungen nahe gelegt wird, als zweibasische Säure, H_2Fl_2, auffassen kann. Doch geht aus den vorstehenden Messungen unzweideutig hervor, dass die Elektrolyse nach dem Schema H/Fl und nicht nach H/HFl_2 erfolgt, denn bezieht man die molecularen Leitfähigkeiten durch Division mit zwei auf H_2Fl_2, so lässt sich die Zahlenreihe nicht mit den Typen der zweibasischen Säuren, wie sie in meiner letzten Abhandlung geschildert sind, in Uebereinstimmung bringen.

6. Zwei andere Säuren, welche sich den Halogenwasserstoffsäuren nahe anschliessen, sind die Cyan- und die Rhodanwasserstoffsäure. Von ersterer ist bekannt, dass sie schlecht leitet, an der zweiten sind bisher meines Wissens keine Messungen ausgeführt worden.

Blausäure wurde durch Destillation von Blutlaugensalz mit Schwefelsäure dargestellt und durch Titriren mit $^1/_{10}$-Silberlösung auf die Verdünnung HCN = 4 Lit. gebracht. Die erhaltene Flüssigkeit leitete nur wenig besser, als reines Wasser; ich erhielt folgende Zahlen:

Tab. 3. Cyanwasserstoff, CNH.

2	4	0,075	0,078	0,077
3	8	0,089	0,091	0,090
4	16	0,100	0,101	0,101
5	32	0,108	0,108	0,108

Eine Berechnung dieser Werthe ist zwecklos; die eigene Leitung des Wassers und vielleicht auch Spuren fremder Stoffe, welche beim Destilliren mitgekommen waren, mögen einen grossen Antheil an den beobachteten Zahlen haben. Ich will nicht versäumen, zu betonen, dass die Destillation mit aller Vorsicht geführt wurde und in dem vollkommen wasserklaren Filtrat keine Spur Schwefelsäure mittelst Chlorbarium zu entdecken war; doch ist bekannt, dass die Empfindlichkeit des elektrischen Leitvermögens die der chemischen Reactionen weit übertrifft.

Der Cyanwasserstoff erweist sich also auch in seinem

elektrolytischen Verhalten als eine so schwache Säure, dass ihm der Name einer solchen kaum zukommt. Seine Constitution ist zur Zeit noch zweifelhaft; nach den vorliegenden Ergebnissen scheint mir die Auffassung dieses Körpers als Kohlenstoffimid, CNH, näher liegend zu sein, als die als Stickstoffmethan, HCN, doch steht eine Entscheidung noch aus.

7. Es schien mir von Interesse, mit dem Verhalten des Cyanwasserstoffs das des Schwefelcyanwasserstoffs[1]) zu vergleichen. Rhodanammonium wurde durch Bleiacetat gefällt, das Rhodanblei sehr gut ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach der Entfernung des letzteren durch Erwärmen wurde die Lösung auf die Stärke HSCN = 2 Lit. gebracht. Sie liess sich mit Phenolphtaleïn vollkommen scharf titriren.

Die Messungen ergaben folgende Resultate:

Tab. 4. Rhodanwasserstoffsäure, HSCN.

					HCl
1	2	76,6	76,4	76,7	77,9
2	4	79,4	79,1	79,3	80,9
3	8	81,3	81,0	81,2	83,6
4	16	82,8	82,7	82,8	85,4
5	32	84,1	84,3	84,2	87,0
6	64	85,0	85,3	85,2	88,1
7	128	86,4	86,5	86,5	88,7
8	256	86,4	86,5	86,5	89,2
9	512	86,8	86,8	86,8	89,5
10	1024	86,0	86,6	86,3	89,5
11	2048	85,3	86,2	85,8	89,5
12	4096	83,6	84,6	84,1	88,6

Wie man sieht, gehört die Rhodanwasserstoffsäure zu den stärksten Säuren; sie kommt der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ganz nahe. Ich habe, um den Vergleich zu erleichtern, die Reihe für Chlorwasserstoff daneben geschrieben; die Zahlen sind nur wenig grösser.

Ich muss gestehen, dass mir dies Resultat unerwartet

[1]) Für die Darstellung dieses Präparates, sowie mehrerer anderer, bin ich meinem Assistenten, Herrn Th. Tyborowski, zu Dank verpflichtet.

war. Dass eine Steigerung der sauren Eigenschaften durch den Eintritt des Schwefels bewirkt werden würde, liess sich allerdings voraussehen, nicht aber, dass diese so beträchtlich sei. Deshalb habe ich Herrn H. Trey, welcher sich im hiesigen Laboratorium gerade mit Affinitätsmessungen nach der Methylacetatmethode beschäftigte, gebeten, auch die Rhodanwasserstoffsäure zu untersuchen; er erhielt folgende Zahlen bei einer Verdünnung von 2 Lit.:

Tab. 5. Rhodanwasserstoff, HSCN = 2 Lit.

t	x			$\log \frac{b}{b-x}$	Const.
240	942	951	947	3284	13,68
250	973	976	975	3431	13,72
260	996	998	997	3552	13,66
270	1018	1023	1021	3681	13,65
280	1047	1054	1051	3860	13,79
290	1071	1073	1072	3986	13,74
300	1092	1101	1097	4141	13,80
∞	1789	1781	1785	—	13,72

Die Reactionsgeschwindigkeit beträgt im Mittel 13,72; für Chlorwasserstoff ist sie unter gleichen Umständen 14,49. Also auch nach dieser Methode werden beide Werthe nahezu gleich gefunden; sie stehen im Verhältniss 1 : 1,06, während die Leitfähigkeit 1 : 1,02 ergiebt.

Es ist sehr merkwürdig, dass zwei so nahe verwandte Stoffe, wie Cyan- und Rhodanwasserstoff, diese enorme Verschiedenheit ihrer sauren Eigenschaften aufweisen, welche sie an die äussersten Grenzen der überhaupt vorkommenden Werthe setzt. Die Constitution der Rhodanwasserstoffsäure wird, wie bekannt, mit ziemlicher Sicherheit durch die Formel HSCN dargestellt, wonach sie als ein Derivat des Schwefelwasserstoffs erscheint. Nun ist dieser auch eine sehr schwache Säure, und es erscheint unverständlich, dass das Cyan, dessen Wasserstoffverbindung kaum Säurecharakter hat, beim Eintritt in den Schwefelwasserstoff die sauren Eigenschaften desselben so ausserordentlich steigert, wenn es mit dem Schwefelwasserstoffrest in derselben Weise verbunden ist, wie mit dem Wasserstoff in der Blausäure. Nimmt man dagegen

an, dass in der Blausäure der Wasserstoff nicht mit dem Kohlenstoff in Verbindung steht, sondern mit dem Stickstoff, während der Schwefel des Rhodans mit dem Kohlenstoff in Verbindung ist, so sind beide Stoffe gar nicht ohne Weiteres vergleichbar, und eine Erklärung ihres Verhaltens erscheint, wenn auch nicht gegeben, so doch wenigstens nicht ausgeschlossen.

8. Der Schwefelwasserstoff ist, wie erwähnt, eine sehr schwache Säure. Eine Lösung, von der 1 Ccm. 12,5 Ccm. $^1/_{100}$ normale Jodlösung verbrauchten, also $H_2S = 16$ Lit., zeigte zwischen 5 Mm. entfernten Elektroden etwa 3000 S Widerstand. Dieser änderte sich allmählich, indem er geringer wurde, so dass keine genauen Messungen gemacht werden konnten. Ich führe zur Orientirung über die Grösse der molecularen Leitfähigkeit folgende Zahlen an:

Tab. 6. Schwefelwasserstoff, H_2S.

4	16	0,1656
5	32	0,2133

Die Zahlen sind etwa zehnmal kleiner, als für entsprechende Essigsäurelösungen. Wir sehen also aus einer äusserst schwachen Säure durch den Eintritt des Cyans eine der stärksten werden.

9. Noch frappanter ist die säurebildende Wirkung des Cyans in dem Falle der metallhaltigen Cyanwasserstoffsäuren. Ferrocyanwasserstoff, $H_4Fe(CN)_6$, ist eine wohl charakterisirte Säure, die sich mit Phenolphtaleïn scharf titriren lässt, obwohl sie neben den Elementen der Blausäure nur die des neutralen Eisencyanürs enthält. Ich untersuchte ein von Schuchardt erhaltenes Präparat von weisser, schwach bläulicher Farbe, das sich in Wasser zu einer fast farblosen, klaren Flüssigkeit auflöste, die an der Luft ziemlich rasch blau wurde.

Tab. 7. Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4Fe(CN)_6$.

					Aequiv.
3	8	179,7	179,5	179,6	42,4
4	16	192,8	192,8	192,8	48,2
5	32	205,9	205,8	205,9	51,5

					Aequiv.
6	64	222,1	219,1	220,6	55,1
7	128	234,3	234,7	234,5	58,6
8	256	250,7	250,7	250,7	62,7
9	512	268,0	268,4	268,2	67,1
10	1024	286,8	288,9	287,9	72,0
11	2048	303,6	306,0	304,8	76,2
12	4096	320,0	323,0	321,5	80,4
13	8192	337,2	338,9	338,1	84,5
14	16384	351,1	354,1	352,6	88,2

Die Zahlen der mittleren Columnen sind auf das Moleculargewicht $H_4Fe(CN)_6$ bezogen, die der letzten durch Division mit vier auf das Aequivalentgewicht. Letztere stimmen gar nicht mit den Reihen der einbasischen Säuren überein und beweisen daher, dass die Ferrocyanwasserstoffsäure mehrbasisch ist. Im Uebrigen erweist sich dieselbe als eine starke Säure, welche dem Maximum vierbasischer Säuren, 360, bei äusserster Verdünnung ganz nahe kommt.

Ich will noch hervorheben, dass die Genauigkeit der Messungen durch die Empfindlichkeit der Säure gegen freien Sauerstoff einigermaassen beeinträchtigt worden ist, insbesondere bei den höheren Verdünnungen. Eine Untersuchung mit Ausschluss dieser Fehlerquelle würde besondere experimentelle Maassnahmen beanspruchen; mir ist die mögliche Correctur der obigen Zahlen um ein oder zwei Procent einstweilen von zu geringem Interesse erschienen, um ein grösseres Maass von Zeit und Arbeit zu rechtfertigen.

10. Im Anschluss an die besprochenen Wasserstoffsäuren will ich noch meine Messungen über die Kieselflusssäure mittheilen, welche zu einigen bisher nicht erwähnten Betrachtungen Anlass geben. Die Säure war von Kahlbaum bezogen; ihr Gehalt wurde alkalimetrisch nach dem Schema $H_2SiFl_6 + 6KOH = 6KFl + SiO_2 + 4H_2O$ ermittelt.

Tab. 8. Kieselflusssäure, H_2SiFl_6.

1	2	47,90	47,72	47,81
2	4	57,40	57,18	57,29
3	8	62,28	62,12	62,20
4	16	67,02	67,14	67,08
5	32	71,62	71,42	71,52

6	64	75,70	75,52	75,61
7	128	79,38	79,05	79,22
8	256	83,56	83,22	83,39
9	512	91,72	91,52	91,62
10	1024	109,6	109,3	109,5
11	2048	144,1	143,8	144,0
12	4096	187,5	186,7	187,1
13	8192	227,1	226,0	226,6
14	16384	261,2	256,0	258,6
15	32768	284,0	281,2	282,6

Die Kieselflusssäure zeigt einen Gang der Leitfähigkeit, wie er noch an keiner Säure beobachtet worden ist. Zu Anfang verhält sie sich wie eine einbasische Säure von mittlerer Stärke, etwa der Jodsäure entsprechend; nachdem das Maximum der einbasischen Säuren überschritten ist, nehmen die Zahlen immer schneller zu, überschreiten das Maximum der zweibasischen Säuren, 180, und ebenso das dreifache Maximum, trotzdem die Verdünnung schliesslich sehr erheblich ist, und die bei derselben durch die Unreinheit des Wassers eintretende Verminderung der Leitfähigkeit sehr stark wirken muss.

Die Erklärung für dieses Verhalten liegt nahe; es muss angenommen werden, dass bei starker Verdünnung die Kieselflusssäure in Kieselsäure und Fluorwasserstoff zerfällt: $H_2SiFl_6 + 2H_2O = SiO_2 + 6HFl$. Selbst wenn wir die Kieselsäure als nichtleitend annehmen, wäre nach erfolgter Zersetzung die moleculare Leitfähigkeit der Zersetzungsprodukte die sechsfache einer einbasischen Säure, also im Maximum 540 Einheiten. Leider kann bis zu dieser Grenze die Verdünnung nicht getrieben werden.

Bemerkenswerth, und mit den gewöhnlichen Vorstellungen über die Wirkung des Wassers auf chemische Verbindungen wenig im Einklange ist die Thatsache, dass die Spaltung der Kieselflusssäure erst bei ziemlich starker Verdünnung einigermaassen beträchtlich wird; bei $v = 16$ ist schon nicht mehr als ein Procent Säure in der Lösung enthalten, und hier erst scheint die Zersetzung ihren Anfang zu nehmen. Doch sind ja fast alle in dieser und der vorigen Abhandlung mitgetheilten Tabellen Bestätigungen für den

sehr erheblichen Einfluss weiterer Wassermengen auch bei starker Verdünnung, so dass darin keine Ausnahme zu sehen ist.

Ich will noch betonen, dass die Zersetzung nur durch das Wasser, und nicht etwa durch die elektrischen Ströme verursacht ist, denn die Leitfähigkeit der verdünnten (theilweise zersetzten) Lösung ändert sich auch bei längerem Stromschlusse nicht merklich; es handelt sich also um feste Gleichgewichtszustände, welche momentan erreicht werden.

Das Verhalten der Kieselflusssäure wird uns später wiederholt den Schlüssel zum Verständniss der an leicht zersetzlichen Säuren gefundenen Werthe liefern.

II. Sauerstoffsäuren.

11. Aus meiner vorigen Abhandlung bringe ich zunächst wieder die Zahlen für Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Jodsäure und Salpetersäure in Erinnerung.

Tab. 9.

p	v	$HO.ClO_5$	$HO.ClO_7$	$HO.JO_5$	$HO.NO_5$
1	2	77,9	79,1	42,57	77,9
2	4	80,2	82,2	50,56	80,4
3	8	82,3	84,6	59,00	82,8
4	16	84,0	86,2	66,3	84,9
5	32	85,3	88,1	72,3	86,3
6	64	86,4	89,2	76,9	87,4
7	128	87,9	89,7	80,2	88,2
8	256	88,7	89,9	81,8	88,4
9	512	88,7	89,8	83,0	88,8
10	1024	88,6	89,8	83,1	88,9
11	2048	87,3	89,3	82,9	88,2
12	4096	85,7	87,8	81,8	86,6

Während Chlorsäure, Ueberchlorsäure und Salpetersäure einander sehr nahe stehen, entfernt sich die Jodsäure, wie in ihrem chemischen Verhalten, so auch in ihrer Leitfähigkeit, beträchtlich von jenen.

12. An diese Stoffe schliesst sich zunächst die Bromsäure. Dieselbe wurde von Herrn Tyborowski aus Silberbromat und Brom dargestellt.

Tab. 10. Bromsäure, $HO.BrO_2$.

p	v			
5	32	79,3	79,4	79,4
6	64	81,6	81,8	81,7
7	128	84,1	84,1	84,1
8	256	85,9	86,3	86,1
9	512	87,1	87,7	87,4
10	1024	88,0	88,8	88,4
11	2048	88,4	89,5	89,0
12	4096	88,3	89,2	88,8

Wie man sieht, ist die Bromsäure entschieden schwächer, als die Bromwasserstoffsäure, und schliesst sich mehr der Jodsäure an, welcher sie indessen noch überlegen ist.

13. Ich theile an dieser Stelle auch die Zahlen für Ueberjodsäure mit, obwohl dieselbe entschieden mehrbasisch ist. Sie lässt sich mit Baryt nicht titriren, was bei der Jodsäure noch sehr gut angeht; die Gehaltsbestimmungen sind deshalb durch Zersetzen mit Jodkalium und Salzsäure, und Titriren mit unterschwefligsaurem Natron gemacht worden. Die Darstellung war die gebräuchliche: Zersetzung des braunen Silberjodats durch Brom und Verdunsten bis zur Krystallisation, um die gebildete Bromsäure zu zerstören.

Tab. 11. Ueberjodsäure.

p	v					
2	4	23,70	23,72	23,71	9,6426	
						0,1291
3	8	30,42	30,75	30,59	9,7717	
						0,1443
4	16	39,49	39,48	39,49	9,9160	
						0,1484
5	32	49,25	49,20	49,23	0,0644	
						0,1651
6	64	59,52	59,43	59,48	0,2295	
						0,1877
7	128	69,02	69,10	69,06	0,4172	
						0,2092
8	256	76,40	77,00	76,70	0,6264	
						0,2595
9	512	82,78	82,40	82,59	0,8859	
						0,2066
10	1024	85,38	85,38	85,38	1,0925	
						0,3537
11	2048	87,12	86,78	87,95	1,4462	
12	4096	86,80	86,44	86,62	—	

Man erkennt in den schnell zunehmenden Werthen der Differenzen die mehrbasische Natur der Ueberjodsäure; da schon längst aus den chemischen Verhältnissen ein gleicher Schluss gezogen worden ist, so sind die vorliegenden Mes-

sungen eine neue Illustration des verschiedenen Verhaltens ein- und mehrbasischer Säuren.

14. Was aber in hohem Grade befremdlich erscheint, ist, dass die Ueberjodsäure viel schwächer ist, als die Jodsäure, und letztere wiederum der Jodwasserstoffsäure erheblich nachsteht. Dies Verhalten steht im Gegensatze dazu, dass die Ueberchlorsäure unzweifelhaft stärker ist, als die Chlorsäure. In dem einen (häufigsten) Falle nimmt also mit steigendem Sauerstoffgehalt die Acidität zu, im anderen Falle dagegen ab. Die Jod- und Ueberjodsäure stehen nun in dieser Beziehung nicht allein da, denn bei den Säuren des Phosphors zeigt sich in ganz gleicher Weise eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei steigendem Sauerstoffgehalt. Ich habe in meiner vorigen Abhandlung bereits das Zahlenmaterial über diese drei Säuren mitgetheilt, und gebe nachstehend nochmals die Mittelwerthe zur Uebersicht.

Tab. 12. Die Säuren des Phosphors.

p	v	HO, POH_2	$(HO)_2POH$	$(HO)_3PO$
1	2	30,89	28,63	14,22
2	4	37,91	34,29	17,00
3	8	45,81	41,14	21,26
4	16	54,13	49,09	27,09
5	32	62,10	56,96	34,41
6	64	69,06	64,52	43,05
7	128	74,05	70,21	53,1
8	256	77,84	74,54	61,8
9	512	79,92	77,57	69,9
10	1024	81,00	79,11	75,4
11	2048	81,39	79,75	79,0
12	4096	80,48	79,07	79,8

Ein Verständniss dieser merkwürdigen Beziehungen wird erst auf Grundlage fassbarer Vorstellungen über die Art und Weise, in welcher die Einzelatome einer Säure zu der resultirenden Affinitätsgrösse zusammenwirken, zu erzielen sein. Hier will ich nur darauf hinweisen, dass bei den Säuren, welche durch Sauerstoffaufnahme ihre Basicität nicht ändern, wie Chlorsäure und Ueberchlorsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure, auch die entsprechenden Selenverbindungen,

jedesmal die sauerstoffreichere Säure die stärkere ist; wächst dagegen die Basicität durch den Zutritt von Sauerstoff, so nimmt die Acidität ab. Es liegt nahe, hier an eine Art Zersplitterung oder Zerfällung der vorhandenen Affinitätskräfte bei wachsender Basicität zu denken, doch lässt sich eine solche Vorstellung, wie erwähnt, noch nicht schärfer fassen.

15. Es wurde eben erwähnt, dass die Säuren des Schwefels und Selens mit zunehmendem Sauerstoffgehalt stärker werden. Die Zahlen für selenige Säure sind schon früher mitgetheilt worden, die für Selensäure lasse ich folgen. Die Säure war aus selenigsaurem Silber mit Brom von Herrn J. Spohr dargestellt worden.

Tab. 13. Selensäure, $(HO)_2SeO_2$.

					Schwefelsäure
1	2	97,2	97,4	97,3	92,7
2	4	103,1	103,3	103,2	96,4
3	8	109,9	109,9	109,9	100,6
4	16	117,9	117,5	117,7	107,4
5	32	—	127,0	127,0	116,3
6	64	138,7	137,8	138,3	127,3
7	128	148,9	148,6	148,7	139,2
8	256	158,6	157,2	157,9	150,6
9	512	164,8	164,0	164,4	160,9
10	1024	170,0	169,4	169,7	169,1
11	2048	174,0	172,7	173.4	174,4
12	4096	174,4	174,4	174,4	177,1
13	8192	172,9	173,8	173,4	176,9

Die Selensäure verhält sich, wie in fast allen anderen Beziehungen, auch in ihrer elektrischen Leitfähigkeit der Schwefelsäure durchaus ähnlich; ich habe zum Vergleich die Zahlen der letzteren daneben geschrieben. Sie erweist sich etwas besser leitend als die Schwefelsäure, während Thomsen bei Versuchen über die Zersetzung ihrer Salze durch Salpetersäure sie etwas schwächer, als diese, gefunden hatte; ich bin nicht im Stande, die Ursache des Unterschieds anzugeben. Der selenigen Säure ist sie sehr stark überlegen.

16. Was die schweflige Säure anlangt, so ist es bekanntlich schwer, dieselbe frei von Schwefelsäure zu erhalten. Ich

habe das Wasser, welches zur Aufnahme und Verdünnung der Säure diente, durch andauerndes Einleiten von Wasserstoff möglichst sauerstofffrei gemacht; es war auf diese Weise besser gegen die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft geschützt, als wenn ich es durch Kochen ganz luftfrei gemacht hätte. Trotzdem sind die Zahlen wohl nicht ganz genau, sondern etwas zu hoch ausgefallen, da während der Messungen selbst die Luft Zutritt hatte.

Tab. 14. Schweflige Säure, $(HO)_2SO$.

2	4	19,35	19,03	19,19	9,5416	
						0,1355
3	8	25,58	25,28	25,43	9,6771	
						0,1319
4	16	33,08	32,50	32,79	9,8090	
						0,1393
5	32	41,72	40,48	41,60	9,9483	
						0,1294
6	64	50,8	49,4	50,1	10,0777	
						0,1418
7	128	59,6	58,2	58,9	10,2195	
						0,1422
8	256	67,4	65,6	66,5	10,3617	
						0,1415
9	512	73,5	71,4	72,5	10,5031	
						0,1370
10	1024	78,4	75,8	77,1	10,6401	
						0,1317
11	2048	81,6	79,2	80,4	10,7718	
						0,1683
12	4096	84,6	82,6	83,6	10,9501	

Die Differenzen zeigen sich ziemlich constant; schweflige Säure leitet also innerhalb des untersuchten Gebiets wie eine einbasische Säure. Die Reihen stimmen, wie zu erwarten war, nicht so gut wie sonst überein, doch bin ich sicher, dass sie sich den wahren Werthen bis auf einige Procente nähern; die Lösungen gaben mit Chlorbarium keinen Niederschlag, sondern nur eine ganz geringe, erst nach einer Minute bemerkbare Trübung.

Gegenüber der Schwefelsäure erweist sich die schweflige Säure, wie bekannt, als erheblich schwächer. Bemerkenswerth ist, dass sie bedeutend stärker ist, als die selenige Säure, während die Selensäure der Schwefelsäure, wenn auch nur wenig, überlegen ist. Das erinnert daran, dass Bromwasserstoff ein wenig stärker ist, als Chlorwasserstoff, Chlorsäure dagegen die Bromsäure entschieden übertrifft.

17. Im Anschluss an die eben besprochenen Sauerstoffsäuren des Schwefels und Selens sollen hier noch die beiden anderen, im freien Zustande bekannten Säuren des ersteren,

die Unterschwefelsäure und die Tetrathionsäure behandelt werden. Erstere wurde, wie gewöhnlich, durch Einleiten von schwefliger Säure in aufgeschlämmten Braunstein dargestellt. Ich will hier erwähnen, dass man zur Gewinnung des Barytsalzes vortheilhaft statt des Barythydrats gemahlenen Witherit verwenden kann; die Umsetzung erfolgt sehr schnell, und durch Zusatz von etwas Barytwasser zur neutralen Lösung kann man die gelösten Spuren von Eisen und Magnesia entfernen.

Bekanntlich hat Kolbe der Unterschwefelsäure die Zusammensetzung $HO.SO_2$ ertheilt und sie für eine einbasische Säure erklärt, und neuerdings[1]) ist von H. Trey gezeigt worden, dass sie bei Gegenwart ihrer Salze sich wie Salpeter- und Salzsäure und nicht wie Schwefelsäure verhält. Meine Messungen ergaben folgende Werthe, welche ich auf die Formel HSO_3 beziehe.

Tab. 15. Unterschwefelsäure, $HO.SO_2$.

2	4	79,4	79,3	79,4
3	8	81,0	81,2	81,1
4	16	83,1	83,3	83,2
5	32	85,3	85,5	85,4
6	64	87,1	87,5	87,3
7	128	88,8	89,2	89,0
8	256	89,8	90,2	90,0
9	512	90,0	91,6	90,8
10	1024	91,3	91,9	91,6
11	2048	91,3	91,9	91,6
12	4096	90,4	91,0	90,7

Unterschwefelsäure ist, wie aus den vorstehenden Zahlen geschlossen werden muss, eine sehr starke Säure, und gestattet deshalb keine Entscheidung, ob sie ein- oder zweibasisch ist; sie könnte ebenso gut dem Typus der Salpetersäure, wie dem der Methylendisulfonsäure angehören.[2]) Auffällig ist, dass die Zahlen über das Maximum 90 um fast 2 Proc. hinausgehen. Ich habe mich überzeugt, dass keine Beobachtungsfehler diese Anomalie veranlassen, und glaube,

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 223 (1885).
[2]) Das. [2] **31**, 458 (1885).

dass sie durch eine beginnende Zersetzung in schweflige Säure und Schwefelsäure verursacht ist, welcher die Unterschwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe der Zeit unterliegt.

18. Eine ähnliche Abweichung in höherem Grade zeigt die noch leichter zersetzliche Tetrathionsäure. Ich habe dieselbe zuerst nach dem von Kessler angegebenen Verfahren: Fällung von Bleiacetat mit unterschwefligsaurem Natron, Oxydation des gut ausgewaschenen Niederschlags mit Jod und Zerlegung des tetrathionsauren Bleis mit Schwefelsäure dargestellt, doch gaben derartige Präparate Zahlen, welche im Widerspruch mit allen sonstigen Erfahrungen standen. Da sich ein unverkennbarer Geruch nach Essigsäure geltend machte, bestimmte ich in einer Probe den Säuregehalt alkalimetrisch und den Schwefelgehalt nach der Oxydation durch Bromwasser als Bariumsulfat. Die gefundene Schwefelmenge betrug nur etwa 60 Proc. der theoretisch erforderten. Es wird also wahrscheinlich beim Fällen von Bleizucker mit unterschwefligsaurem Natron ein Doppelsalz gebildet. Ich habe die Sache nicht weiter verfolgt, da ich aus Bleinitrat und unterschwefligsaurem Natron ein Salz erhielt, das bei der Umwandlung in Tetrathionsäure ein reines Produkt ergab, wie durch eine Schwefelbestimmung festgestellt wurde.

Tab. 16. Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$.

3	8	161,0	161,0	161,0
4	16	165,8	165,0	165,4
5	32	169,8	171,4	170,6
6	64	174,4	173,6	174,0
7	128	179,4	177,4	178,4
8	256	182,2	180,8	181,5
9	512	184,4	182,4	183,4
10	1024	187,2	185,0	186,1
11	2048	188,8	186,8	187,8
12	4096	189,2	188,0	188,6
13	8192	187,4	187,0	187,2

Die Zahlen gehen sehr erheblich über das Maximum der zweibasischen Säuren hinaus, der grösste Werth ist 1886,

statt 180, also fast 5 Proc. zu hoch. Ich hebe nochmals hervor, dass die Möglichkeit einer Zersetzung vorliegt, doch ist andererseits auch zu erwägen, ob nicht doch der Maximalwerth der molecularen Leitfähigkeit Schwankungen unterworfen sein kann. Jedenfalls ist bemerkenswerth, dass bei den unzweifelhaft beständigen Säuren die Gleichheit der Maximalwerthe sehr auffällig ist, dass ferner solche Säuren, welche schlecht leitende Zersetzungsprodukte geben können, wie Trichloressigsäure, zu kleine Maxima geben, während solche, deren Zersetzungsprodukte eine bessere Leitung (am häufigsten durch Vermehrung der elektrolysirbaren Molekeln) haben, den Maximalwerth überschreiten. Diese Umstände sprechen sehr für die Annahme, dass die Maxima in Wirklichkeit gleich, und nur durch secundäre Umstände zuweilen entstellt sind, doch steht die Entscheidung noch aus.

III. Gesättigte Monocarbonsäuren.

19. Ueber die ersten Glieder der Fettsäurereihe finden sich in meiner vorigen Abhandlung bereits einige Mittheilungen. Ich werde die Mittelwerthe der dort ausführlich gegebenen Zahlen weiter unten folgen lassen, und theile zunächst Tabellen über einige andere Fettsäuren mit.

Tab. 17. Propionsäure, $C_2H_5.COOH$.

1	2	0,4012	0,4046	0,4029	7,8471	0,1736
2	4	0,5996	0,6024	0,6010	8,0207	0,1616
3	8	0,8698	0,8738	0,8718	8,1823	0,1555
4	16	1,243	1,251	1,247	8,3378	0,1515
5	32	1,762	1,772	1,767	8,4893	0,1494
6	64	2,485	2,498	2,492	8,6387	0,1477
7	128	3,494	3,504	3,499	8,7864	0,1485
8	256	4,900	4,940	4,920	8,9349	0,1464
9	512	6,862	6,892	6,877	9,0813	0,1452
10	1024	9,576	9,550	9,563	9,2265	0,1434
11	2048	13,17	13,20	13,19	9,3699	0,1470
12	4096	18,17	18,22	18,20	9,5169	

Das Präparat war von Kahlbaum bezogen.

Tab. 18. Isobuttersäure[1]), $(CH_3)_2.CH.COOH$.

1	2	0,3928	0,3932	0,3930	7,8363	0,1895
2	4	0,6083	0,6076	0,6080	8,0258	0,1660
3	8	0,8910	0,8911	0,8911	8,1918	0,1553
4	16	1,274	1,274	1,274	8,3471	0,1521
5	32	1,809	1,806	1,808	8,4992	0,1481
6	64	2,549	2,534	2,542	8,6473	0,1456
7	128	3,563	3,540	3,552	8,7929	0,1443
8	256	4,952	4,939	4,946	8,9372	0,1434
9	512	6,874	6,856	6,865	9,0806	0,1430
10	1024	9,502	9,497	9,500	9,2236	0,1389
11	2048	12,97	12,96	12,97	9,3623	0,1396
12	4096	17,62	17,61	17,62	9,5019	

Tab. 19. Valeriansäure, $C_4H_9.COOH$.

2	4	0,6180	0,6184	0,6182	8,0330	0,1700
3	8	0,9138	0,9146	0,9142	8,2030	0,1595
4	16	1,318	1,321	1,320	8,3625	0,1526
5	32	1,872	1,877	1,875	8,5151	0,1491
6	64	2,637	2,649	2,643	8,6642	0,1466
7	128	3,692	3,710	3,701	8,8108	0,1448
8	256	5,150	5,168	5,159	8,9556	0,1418
9	512	7,122	7,144	7,133	9,0974	0,1447
10	1024	9,906	9,906	9,906	9,2421	0,1366
11	2048	13,45	13,45	13,45	9,3787	0,1362
12	4096	18,10	18,14	18,12	9,5149	

Die Säure war durch Oxydation aus Amylalkohol erhalten, sie stammte von Schuchardt. Da es mir auffiel, dass sie etwas stärker war, als Butter- und Propionsäure, so vermuthete ich, dass sie etwas Essigsäure enthalte. Sie wurde deshalb im Scheidetrichter 6- bis 8mal mit Wasser ausgeschüttelt, um sie von leichter löslichen Säuren zu befreien, doch hatte diese Procedur fast gar keinen Einfluss auf ihre Leitfähigkeit, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

Tab. 20. Valeriansäure (gewaschen).

2	4	0,614	0,615	0,615
3	8	0,908	0,909	0,909
4	16	1,310	1,314	1,312

[1]) Gleichfalls von Kahlbaum bezogen.

5	32	1,868	1,867	1,868
6	64	2,632	2,634	2,633
7	128	3,697	3,700	3,699
8	256	5,152	5,160	5,156
9	512	7,154	7,156	7,155
10	1024	9,880	9,862	9,871
11	2048	13,40	13,48	13,44
12	4096	17,92	18,10	18,01

Ferner habe ich noch Valeriansäure untersucht, welche aus Baldrianwurzel gewonnen war; sie war gleichfalls von Schuchardt bezogen. Sie besass einen von dem der Oxydationssäure charakteristisch verschiedenen Geruch, der etwas an Crotonsäure erinnerte, und ihre Leitfähigkeit war um ein Geringes grösser, als die der Oxydationssäure.

Tab. 21. Valeriansäure aus Baldrianwurzel.

2	4	0,625
3	8	0,927
4	16	1,338
5	32	1,908
6	64	2,905
7	128	3,770
8	256	5,248
9	512	7,300
10	1024	10,07
11	2048	13,80
12	4096	18,68

Die Oxydationssäure ist, wie bekannt, Isopropylessigsäure mit grösseren oder kleineren Mengen Aethylmethylessigsäure, und auch die Säure aus der Wurzel ist keine einheitliche Substanz. Die gefundenen Werthe können daher nur zur allgemeinen Orientierung dienen und sind nicht geeignet, feinere Unterschiede in Bezug auf das Verhältniss von Constitution und Leitfähigkeit sicher zu stellen.

Endlich habe ich noch zwei Capronsäuren untersucht, von denen eine aus dem gewöhnlichen Amylcyanid, die andere durch Gährung gewonnen war; beide waren von Schuchardt bezogen.

Tab. 22. Capronsäure aus dem Nitril.

5	32	1,694	1,706	1,700	8,4725	0,1526
6	64	2,402	2,427	2,415	8,6251	0,1501
7	128	3,398	3,423	3,411	8,7752	0,1472
8	256	4,770	4,791	4,781	8,9224	0,1449
9	512	6,658	6,662	6,660	9,0673	0,1434
10	1024	9,240	9,212	9,226	9,2107	0,1379
11	2048	12,60	12,56	12,58	9,3486	0,1340
12	4096	16,90	16,90	16,90	9,4826	

Tab. 23. Capronsäure durch Gährung.

5	32	1,689	1,685	1,687	8,4691	0,1538
6	64	2,399	2,406	2,403	8,6229	0,1482
7	128	3,376	3,380	3,378	8,7711	0,1499
8	256	4,758	4,779	4,766	8,9210	0,1431
9	512	6,612	6,612	6,612	9,0641	0,1425
10	1024	9,140	9,142	9,141	9,2066	0,1384
11	2048	12,49	12,47	12,48	9,3450	0,1354
12	4096	16,86	16,77	16,82	9,4804	

Beide Capronsäuren sind schwächer als die anderen Fettsäuren und von einander sehr wenig verschieden, doch leitet die Gährungssäure constant etwas schlechter.

Nachstehend habe ich die Leitfähigkeitswerthe der von mir untersuchten Fettsäuren neben einander gestellt; es bedeutet: 1) Ameisensäure, 2) Essigsäure, 3) Propionsäure, 4) Buttersäure, 5) Isobuttersäure, 6) Valeriansäure aus Amylalkohol, 7) Valeriansäure aus Baldrianwurzel, 8) Capronsäure aus dem Nitril, 9) Capronsäure durch Gährung.

Tab. 24. Fettsäuren.

p	*v*	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8,	9.
1	2	1,758	0,520	0,403	0,394	0,393	—	—	—	—
2	4	2,465	0,755	0,601	0,604	0,608	0,615	0,625	—	—
3	8	3,431	1,078	0,872	0,876	0,891	0,909	0,927	—	—
4	16	4,796	1,514	1,247	1,278	1,274	1,312	1,338	—	—
5	32	6,634	2,123	1,767	1,810	1,808	1,868	1,908	1,700	1,687
6	64	9,180	2,948	2,492	2,560	2,542	2,633	2,905	2,415	2,403
7	128	12,59	4,084	3,499	3,594	3,552	3,699	3,770	3,411	3,378
8	256	16,98	5,642	4,920	5,036	4,946	5,156	5,248	4,781	4,766
9	512	22,43	7,753	6,877	7,015	6,865	7,155	7,300	6,660	6,612
10	1024	29,02	10,47	9,563	9,740	9,500	9,871	10,07	9,226	9,141
11	2048	35,83	14,44	13,19	13,87	12,97	13,44	13,80	12,58	12,48
12	4096	—	19,35	18,20	18,03	17,62	18,01	18,68	16,90	16,82

Während die drei ersten Glieder der Reihe ein regel-
s Kleinerwerden des molecularen Leitvermögens mit
dem Kohlenstoffgehalt zeigen, bewegen sich die
äuren alle um nahezu gleiche Werthe. Freilich
t ganz vergleichbar, und erst eine Unter-
llkommen reinem und einheitlichem Ma-
etwaigen Gesetzmässigkeiten innerhalb
der vorhandenen Unterschiede zu Tage
abe die umständliche Darstellung der
unternommen, da mir die mögliche
nicht so bedeutend erscheint, dass
deren, näher liegenden Aufgaben
will ich noch betonen, dass die
therificirung gefundenen Un-
undärer Säuren hier jedenfalls
aure und Isobuttersäure haben nahezu
ermögen.

IV. Substitutionsprodukte der Fettsäuren.

20. Ueber Mono- und Dichloressigsäure findet sich in meiner früheren Abhandlung das Zahlenmaterial, von dem ich die Mittelwerthe hier folgen lasse.

Tab. 25. Chloressigsäuren.

p	v	Monochlor-essigsäure.	Dichlor-essigsäure.
1	2	4,994	25,72
2	4	6,984	34,32
3	8	9,531	43,00
4	16	12,86	52,17
5	32	17,29	60,25
6	64	22,85	67,40
7	128	29,61	72,45
8	256	37,81	76,24
9	512	46,75	79,76
10	1024	55,64	80,52
11	2048	63,48	80,87
12	4096	68,69	79,74

Die Trichloressigsäure (von Kahlbaum bezogen) gab mir folgende Werthe des molecularen Leitvermögens:

Tab. 26. Trichloressigsäure, $CCl_3.COOH$.

1	2	57,52	57,60	57,56
2	4	65,38	65,88	65,68
3	8	70,96	71,32	71,14
4	16	74,24	75,00	74,62
5	32	76,48	77,42	76,95
6	64	78,42	78,55	78,49
7	128	79,20	79,00	79,10
8	256	79,80	79,12	79,96
9	512	80,00	79,58	79,79
10	1024	79,96	79,68	79,72
11	2048	79,20	79,10	79,15
12	4096	77,83	77,84	77,84

Die Messungen an der Trichloressigsäure, welche ich mehrfach wiederholt habe, stimmen schlecht überein. Dazu zeigt sich das Maximum übermässig früh, schon bei 256 L., was den Analogieen widerspricht. Ich glaube beide Erscheinungen einem beginnenden Zerfall der Säure in Chloroform und Kohlensäure zuschreiben zu müssen, welcher mit steigender Verdünnung zunimmt. Zu einem eingehenderen Studium dieser Anomalie habe ich noch nicht die Zeit gefunden.

Der von mir früher wiederholt betonte Einfluss der Chloratome auf die Acidität tritt, wie zu erwarten war, auch bei der elektrischen Leitfähigkeit in aller Schärfe hervor.

21. Die der Monochloressigsäure analoge Monobromessigsäure gab folgende Werthe:

Tab. 27. Monobromessigsäure, $CH_2Br.COOH$.

3	8	8,65	8,65	8,65	9,1822	
						0,1405
4	16	11,90	11,90	11,90	9,3237	
						0,1372
5	32	16,15	16,08	16,12	9,4609	
						0,1372
6	64	21,64	21,60	21,62	9,5981	
						0,1370
7	128	28,56	28,48	28,52	9,7351	
						0,1393
8	256	36,85	36,80	36,83	9,8744	
						0,1429
9	512	46,28	46,00	46,14	10,0173	
						0,1451
10	1024	55,62	55,32	55,47	10,1624	
						0,1498
11	2048	64,18	63,86	64,02	10,3122	
						0,1260
12	4096	70,08	69,86	69,97	10,4382	

Das Präparat stammte von Kahlbaum; es zeigte den richtigen Bromgehalt.

Mit der Monochloressigsäure verglichen, hat die Bromverbindung etwas kleinere Werthe, die sich jenen zunehmend nähern; bei äusserster Verdünnung eilt sie der ersteren voraus. Ob das an der leichteren Zersetzlichkeit der Bromessigsäure liegt, kann ich nicht entscheiden; die Differenzen der log. tang. zeigen eine bemerkenswerthe Constanz. Jedenfalls darf man den Schluss ziehen, dass bei einer Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, wie durch Brom sehr nahe derselbe Einfluss ausgeübt wird.

Die gleichfalls analoge Cyanessigsäure steht den genannten Säuren gleichfalls nahe, ist aber merklich stärker als diese. Das Präparat stammte von Schuchardt.

Tab. 28. Cyanessigsäure, $CH_2CN.COOH$.

2	4	10,43	10,51	10,47	9,2667	0,1310
3	8	14,02	14,03	14,03	9,3977	0,1376
4	16	18,93	18,93	18,93	9,5353	0,1389
5	32	25,27	25,29	25,28	9,6742	0,1370
6	64	32,92	32,92	32,92	9,8112	0,1440
7	128	42,08	42,02	42,05	9,9552	0,1489
8	256	51,76	51,84	51,80	10,1041	0,1545
9	512	60,88	61,38	61,13	10,2586	0,1597
10	1024	69,02	69,20	69,11	10,4183	0,1506
11	2048	74,90	74,90	74,90	10,5689	0,0843
12	4096	77,52	77,42	77,47	10,6532	

Da ich einen derartig starken Einfluss der Substitution durch Cyan anfangs für unwahrscheinlich hielt, so untersuchte ich das Präparat auf die Gegenwart stärkerer Säuren, doch erwies es sich völlig frei von Salzsäure, Salpeter- und Schwefelsäure. Auch hätten im Falle einer derartigen Verunreinigung die Differenzen stark abnehmen müssen, während sie umgekehrt mehr als gewöhnlich zunehmen.

Die Cyanessigsäure hat somit thatsächlich stärker saure Eigenschaften, als die Chlor- und Bromessigsäure. Wir haben schon früher, bei der Rhodanwasserstoffsäure, den sehr stark acidificirenden Einfluss des Cyans kennen gelernt, der sich hier wiederum geltend macht.

22. Von den Substitutionsprodukten der höheren Fettsäuren habe ich nur wenige untersucht. Unter ihnen sind

von hervorragendem Interesse die isomeren Verbindungen, welche durch Substitution derselben Säure an verschiedenen Kohlenstoffatomen entstehen, da bei denselben sich nach früheren Messungen der Einfluss des substituirenden Atoms um so geringer erweist, je weiter es vom Carboxyl getrennt ist.

Durch Erhitzen von Propionsäure mit Brom und einem Tropfen Schwefelkohlenstoff auf 140° und fractionirte Destillation des Produktes wurde α-Brompropionsäure von 200° bis 208° Siedepunkt erhalten, welche durch längeres Stehen über Aetzkalk von Bromwasserstoff möglichst befreit wurde. Da sich die Lösung der Säure mit Silbernitrat alsbald zersetzt, konnte ich nicht prüfen, ob sie frei von Bromwasserstoff war. Ich habe deshalb die Säure einmal so untersucht, wie ich sie erhalten hatte, und sodann etwas Silberoxyd hinzugefügt. Es entstand eine weisse Trübung, und gleichzeitig liess sich Silber in der Lösung nachweisen; das klare Filtrat trübte sich nach kurzer Zeit von Neuem, und das dauerte fort, bis etwa nach einer Stunde alles Silber aus der Lösung verschwunden war. Durch diese Behandlung musste sämmtliche freie Bromwasserstoffsäure, wenn solche vorhanden war, entfernt und ein kleiner Theil der α-Brompropionsäure in Milchsäure umgewandelt sein; das Leitvermögen dieser Lösung stellte eine untere Grenze dar, während das der ursprünglichen Lösung nur grösser sein konnte, als das der reinen Säure. Zwischen beiden liegt der wahre Werth.

Tab. 29. α-Brompropionsäure, $CH_3.CHBr.COOH$.

1	2	5,642	5,505	5,574	8,9894	0,1409
2	4	7,928	7,801	7,865	9,1403	0,1285
3	8	10,59	10,46	10,52	9,2688	0,1185
4	16	13,75	13,67	13,71	9,3873	0,1151
5	32	17,70	17,57	17,64	9,5024	0,1168
6	64	22,61	22,57	22,59	9,6192	0,1206
7	128	28,88	28,68	28,78	9,7398	0,1239
8	256	36,20	36,10	36,15	9,8637	0,1324
9	512	44,79	44,68	44,74	9,9961	0,1372
10	1024	53,58	53,73	53,66	10,1333	0,1440
11	2048	61,90	62,41	62,16	10,2773	0,1360
12	4096	69,02	68,76	68,89	10,4133	

Die beiden Reihen zeigen keine grossen Unterschiede, und das Mittel aus denselben wird der Wahrheit somit ziemlich nahe kommen. Doch ist zu berücksichtigen, dass vollkommen reine Säure auf dem angegebenen Wege wohl kaum beschafft werden kann, da bei der Destillation immer schwache Zersetzung stattfindet. Selbst wenn der Bromgehalt, wie im vorliegenden Falle, der Rechnung für Monobrompropionsäure sehr nahe entspricht, so kann das durch eine Compensation zwischen unveränderter Propionsäure und beigemengter Dibrompropionsäure hervorgebracht sein.

Einem derartigen Umstande glaube ich die ungewöhnlich kleinen Differenzen der log. tang. zuschreiben zu müssen. Die gegebenen Zahlen können somit nur als Annäherung gelten. Vergleicht man sie mit denen für Monobromessigsäure, so zeigen sie sich anfangs grösser, später kleiner, als diese. Auch dieser Umstand weist auf eine Beimengung von Dibrompropionsäure hin; vermuthlich steht in Wirklichkeit die Brompropionsäure der Bromessigsäure etwas nach, wie die Propionsäure der Essigsäure und die Milchsäure der Glycolsäure nachsteht.

Die entsprechende β-Brompropionsäure habe ich noch nicht darzustellen Zeit gefunden. Dagegen habe ich β-Jodpropionsäure (aus Glycerinsäure und Phosphorjodür gewonnen) untersucht; bei der grossen Aehnlichkeit der entsprechenden Brom- und Jodverbindungen ist zu erwarten, dass ihre Leitfähigkeit von der Brompropionsäure nicht viel abweichen wird.

Tab. 30. β-Jodpropionsäure, $CH_2J.CH_2.COOH$.

2	4	1,529	1,539	1,534	8,4278	
						0,1607
3	8	2,219	2,220	2,220	8,5885	
						0,1584
4	16	3,122	3,124	3,123	8,7369	
						0,1478
5	32	4,381	4,389	4,385	8,8847	
						0,1434
6	64	6,088	6,092	6,090	9,0281	
						0,1437
7	128	8,440	8,456	8,448	9,1718	
						0,1405
8	256	11,59	11,61	11,60	9,3123	
						0,1406
9	512	15,82	15,85	15,84	9,4529	
						0,1392
10	1024	21,37	21,33	21,35	9,5921	
						0,1369
11	2048	28,23	28,13	28,18	9,7290	
						0,1331
12	4096	35,84	36,25	36,05	9,8621	

Wie wegen der entfernteren Stellung des Jodatoms zum Carboxyl zu erwarten war, ist die β-Jodpropionsäure sehr viel schwächer, als die α-Brompropionsäure. Ich verkenne nicht, dass der Nachweis nicht einwurfsfrei ist, doch habe ich es nicht für dringlich gehalten, auch die β-Bromverbindung zu untersuchen, da weiter unten bei Gelegenheit der Oxysäuren das gleiche Resultat sich beim Vergleich der Milchsäure und der β-Oxypropionsäure nachgewiesen werden wird.

V. Oxysäuren.

23. Den drei chlorsubstituirten Essigsäuren entsprechen die Hydroxylverbindungen Glycolsäure, Glyoxalsäure und Oxalsäure, welch' letztere als ein Anhydrid der Trioxyessigsäure aufgefasst werden kann:

$$C(OH)_3.COOH = CO(OH).COOH + H_2O.$$

Ich habe sie sämmtlich untersucht.

Glycolsäure wurde durch Kochen von Monochloressigsäure mit Wasser, mehrfache Krystallisation des Kalksalzes und Zerlegen des letzteren mit Oxalsäure rein gewonnen.

Tab. 31. Glycolsäure, $CH_2(OH).COOH$.

1	2	1,445	1,445	1,445	8,4018	0,1589
2	4	2,078	2,088	2,083	8,5607	0,1518
3	8	2,941	2,965	2,953	8,7125	0,1486
4	16	4,140	4,168	4,154	8,8611	0,1436
5	32	5,760	5,786	5,773	9,0047	0,1443
6	64	7,992	8,052	8,022	9,1490	0,1417
7	128	11,03	11,06	11,05	9,2907	0,1401
8	256	15,07	15,11	15,09	9,4308	0,1394
9	512	20,37	20,40	20,39	9,5702	0,1353
10	1024	26,77	27,05	26,91	9,7055	0,1354
11	2048	34,58	34,87	34,73	9,8409	0,1350
12	4096	43,21	43,61	43,41	9,9759	

Durch den Eintritt des Hydroxyls für Wasserstoff ist die Leitfähigkeit der Essigsäure gegenüber gesteigert, doch beträgt die Steigerung viel weniger, als die durch Chlor oder Brom bewirkte.

Glyoxalsäure stellte ich mir nach den Angaben von

Debus durch langsame Oxydation von Alkohol mit Salpetersäure dar. Das Kalksalz wurde analysirt und erwies sich rein. Die Abscheidung der freien Säure aus demselben durch Oxalsäure machte einige Schwierigkeiten, indem sich nur schwer die letzten Antheile Oxalsäure wegschaffen liessen, doch gelang dies durch Anwendung eines Ueberschusses von glyoxalsaurem Kalk und Fällung des gelösten Kalksalzes durch Alkohol.

Tab. 32. Glyoxalsäure, COH.COOH.

1	2	2,576	2,566	2,571	8,6523	
						0,1525
2	4	3,652	3,648	3,650	8,8048	
						0,1477
8	8	5,126	5,118	5,122	8,9525	
						0,1429
4	16	7,104	7,095	7.100	9,0954	
						0,1429
5	32	9,830	9,820	9,825	9,2385	
						0,1415
6	64	13,49	13,49	13,49	9,3800	
						0,1897
7	128	18,32	18,29	18,31	9,5197	
						0,1392
8	256	24,52	24,50	24,51	9,6589	
						0,1382
9	512	32,15	32,00	32,08	9,7971	
						0,1428
10	1024	41,17	41,04	41,11	9,9409	
						0,1436
11	2048	50,68	50,40	50,54	10,0845	
						0,1400
12	4096	59,46	58,92	59,19	10,2245	

Glyoxalsäure ist stärker als Glycolsäure, aber nicht beträchtlich, insbesondere bei Weitem nicht in dem Verhältnisse wie Di- und Monochloressigsäure. Ich muss gestehen, dass ich ein viel höheres Leitvermögen erwartet hatte, doch gaben verschiedene Proben der Säure dasselbe Resultat, und der regelmässige Gang der Differenzen schliesst die Möglichkeit aus, dass durch die Gegenwart schwächerer Säuren das kleine Leitvermögen veranlasst ist.

Besonders auffallend aber ist, dass die der Glyoxalsäure homologe Brenztraubensäure viel stärker ist, als jene, während sonst ausnahmslos die Propionderivate geringeres Leitvermögen haben, wofür weiter unten neue Beispiele folgen werden. Auf eine Erklärung dieser Anomalie muss ich einstweilen verzichten.

Die Oxalsäure ist mit den vorgenannten Säuren nicht gut zu vergleichen, weil sie zweibasisch ist. Sie ist viel stärker als die beiden; die Zahlen für dieselbe sind in der vorigen Abhandlung mitgetheilt.

24. Von der Propionsäure existiren zwei isomere Oxyderivate, die ich beide untersucht habe, die Milchsäure und die β-Oxypropionsäure oder Hydracrylsäure.

Tab. 33. Milchsäure, $CH_3 . CH (OH) . CO (OH)$.

1	2	1,317	1,316	1,317	8,3615	0,1681
2	4	1,938	1,940	1,939	8,5296	0,1557
3	8	2,765	2,782	2,774	8,6853	0,1506
4	16	3,916	3,926	3,921	8,8359	0,1468
5	32	5,480	5,498	5,489	8,9827	0,1439
6	64	7,618	7,630	7,624	9,1266	0,1435
7	128	—	10,55	10,55	9,2701	0,1401
8	256	14,40	14,43	14,42	9,4102	0,1397
9	512	19,55	19,50	19,53	9,5499	0,1379
10	1024	26,01	25,94	25,98	9,6878	0,1374
11	2048	33,62	33,92	33,77	9,8252	0,1596
12	4096	44,00	44,00	44,00	9,9848	

Milchsäure ist um ein Geringes schwächer als Glycolsäure, übertrifft aber die β-Jodpropionsäure.

Die β-Oxypropionsäure habe ich aus β-Jodpropionsäure durch gelindes Erwärmen mit Silberoxyd bis zur Entfernung des Jods, und Ausfällung des gelösten Silbers mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Sie erweist sich sehr viel schwächer, als die isomere Milchsäure.

Tab. 34. β-Oxypropionsäure, $CH_2OH . CH_2 . COOH$.

2	4	0,896	0,895	0,896	8,1942	0,1600
3	8	1,296	1,294	1,295	8,3542	0,1562
4	16	1,855	1,855	1,855	8,5104	0,1509
5	32	2,620	2,630	2,625	8,6613	0,1490
6	64	3,694	3,700	3,697	8,8103	0,1461
7	128	5,158	5,178	5,168	8,9564	0,1439
8	256	7,160	7,202	7,181	9,1003	0,1438
9	512	9,920	9,980	9,950	9,2441	0,1396
10	1024	13,56	13,64	13,60	9,3837	0,1363
11	2048	18,30	18,34	18,32	9,5200	0,1367
12	4096	24,40	—	24,40	9,6567	

Bei einer früheren Gelegenheit habe ich bereits auf die Uebereinstimmung hingewiesen, in welcher die Unterschiede zwischen den beiden Oxypropionsäuren mit den gebräuchlichen Annahmen über ihre Constitution stehen. Das Hydroxyl

an dem mit Carboxyl unmittelbar verbundenen Kohlenstoff übt naturgemäss eine stärkere Wirkung, als das „entferntere“, und es liegt nahe, dem letzteren, bisher wesentlich bildlich gebrauchten Ausdruck eine reale Bedeutung zuzuschreiben und die geringere Wirkung des Hydroxyls durch eine grössere räumliche Distanz zu erklären.

Im Anschluss an die Oxypropionsäuren soll hier noch die Trichlormilchsäure erwähnt werden. Sie war von Kahlbaum bezogen und gab folgende Zahlen:

Tab. 35. Trichlormilchsäure, $CCl_3.CH(OH).COOH$.

2	4	10,98	11,00	10,99	9,2883	0,1523
3	8	15,44	15,40	15,42	9,4406	0,1429
4	16	20,95	20,99	20,97	9,5835	0,1376
5	32	27,73	27,76	27,75	9,7211	0,1381
6	64	35,90	35,84	35,87	9,8592	0,1420
7	128	45,05	45,11	45,08	10,0012	0,1496
8	256	54,80	54,70	54,75	10,1508	0,1503
9	512	63,32	63,56	63,44	10,3011	0,1536
10	1024	70,64	70,68	70,66	10,4547	0,1415
11	2048	75,54	76,02	75,78	10,5962	—
12	4096	78,10	78,76	78,43	—	

Bei Gelegenheit früherer Messungen ist bereits als bemerkenswerth hervorgehoben worden, dass der Einfluss, welchen die drei substituirenden Chloratome ausüben, viel stärker bei der Essigsäure als bei der Milchsäure ist. Auch hier zeigt sich der Einfluss der directen und der indirecten Bindung, oder der kleineren und grösseren Entfernung auf das Deutlichste.

25. Von zweifach hydroxylirten Propionsäuren sind zwei isomere bekannt, die Brenztraubensäure und die Glycerinsäure. Ersterer kommt die Constitution $CH_3.C(OH)_2.COOH$ oder $CH_3.CO.COOH$ zu, sie ist α-Dioxypropionsäure oder deren Anhydrid, der anderen die Constitution

$$CH_2(OH).CH(OH).COOH,$$

sie ist $\alpha\beta$-Dioxypropionsäure. Die β-Dioxypropionsäure ist nicht bekannt.

Die Brenztraubensäure war von Kahlbaum bezogen.

Tab. 36. Brenztraubensäure, $CH_3.CO.COOH$.

1	2	6,456	6,428	6,442	9,0527	0,1496
2	4	9,060	9,046	9,053	9,2023	0,1409
3	8	12,43	12,42	12,43	9,3432	0,1339
4	16	16,70	16,70	16,70	9,4771	0,1304
5	32	22,03	22,07	22,05	9,6075	0,1276
6	64	28,52	28,52	28,52	9,7351	0,1262
7	128	35,77	36,23	36,00	9,8613	0,1204
8	256	43,66	43,92	43,79	9,9817	0,1154
9	512	51,14	51,56	51,35	10,0971	0,1044
10	1024	57,68	58,00	57,84	10,2015	0,0822
11	2048	62,46	62,56	62,51	10,2837	—
12	4096	65,18	65,56	65,37	—	

Die Differenzen der log. tang. erweisen sich ungewöhnlich klein und stark abnehmend. Es wäre denkbar, dass diese Eigenthümlichkeit mit der Eigenschaft der Brenztraubensäure, sich leicht zu anderen Verbindungen zu condensiren, im Zusammenhange steht.

Die Glycerinsäure war durch langsame Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure, vielfaches Umkrystallisiren des Bleisalzes und Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff dargestellt worden.

Tab. 37. Glycerinsäure, $CH_2OH.CHOH.COOH$.

1	2	1,693	1,695	1,694	8,4709	0,1613
2	4	2,457	2,452	2,455	8,6322	0,1544
3	8	3,488	3,514	3,501	8,7866	0,1492
4	16	4,900	4,960	4,930	8,9358	0,1450
5	32	6,856	6,880	6,868	9,0808	0,1438
6	64	9,502	9,542	9,522	9,2246	0,1436
7	128	13,14	13,14	13,14	9,3682	0,1410
8	256	17,89	17,90	17,90	9,5092	0,1416
9	512	24,10	24,11	24,11	9,6508	0,1423
10	1024	31,90	31,77	31,84	9,7931	0,1467
11	2048	41,10	40,98	41,04	9,9398	0,1512
12	4096	50,92	51,00	50,96	10,0910	

Die Glycerinsäure, welche eine recht beständige Verbindung ist, zeigt sehr regelmässige Differenzen. Sie ist sehr viel schwächer als Brenztraubensäure, dagegen stärker als Milchsäure sowohl, wie auch als β-Oxypropionsäure.

26. Ganz ähnliche Beziehungen wie zwischen den beiden Oxypropionsäuren haben sich bei der α- und β-Oxybuttersäure ergeben. Erstere[1]) wurde durch Bromiren von Buttersäure, Zersetzen mit Natronlauge, Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether, Darstellung und Krystallisation des Zinksalzes und Zerlegung desselben mit Schwefelwasserstoff gewonnen; sie ergab folgende Zahlen:

Tab. 38. α-Oxybuttersäure, $CH_3.CH_2.CH(OH).COOH$.

1	2	1,018	1,017	1,018	8,2497	0,1500
2	4	1,487	1,489	1,488	8,3997	0,1558
3	8	2,057	2,059	2,058	8,5555	0,1443
4	16	2,868	2,868	2,868	8,6998	0,1426
5	32	3,968	3,990	3,979	8,8424	0,1366
6	64	5,434	5,452	5,443	8,9790	0,1368
7	128	7,414	7,464	7,439	9,1158	0,1327
8	256	10,02	10,08	10,05	9,2485	0,1285
9	512	13,35	13,44	13,40	9,3770	0,1246
10	1024	17,50	17,71	17,61	9,5016	0,1197
11	2048	22,61	22,77	22,69	9,6213	—
12	4096	28,05	28,60	28,33	—	

Wie zu erwarten, ist die α-Oxybuttersäure erheblich stärker als die Buttersäure, dagegen schwächer als die Milchsäure.

Die isomere β-Verbindung habe ich nach den Angaben von Wislicenus durch Reduction von Acetessigäther mit Natriumamalgam, Krystallisiren des Natriumsalzes aus Alkohol, Zerlegen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Tab. 39. β-Oxybuttersäure, $CH_3.CH(OH).CH_2.COOH$.

2	4	1,307	1,306	1,307	8,3582	0,1274
3	8	1,750	1,754	1,752	8,4856	0,1280
4	16	2,349	2,355	2,352	8,6136	0,1251
5	32	3,131	3,140	3,136	8,7387	0,1298
6	64	4,214	4,235	4,225	8,8685	0,1291
7	128	5,674	5,684	5,679	8,9976	0,1333
8	256	7,680	7,718	7,699	9,1309	0,1358
9	512	10,46	10,48	10,47	9,2667	0,1359
10	1024	14,16	14,19	14,18	9,4026	0,1373
11	2048	19,04	19,19	19,12	9,5399	0,1357
12	4096	25,26	25,43	25,35	9,6756	

[1]) Von H. Tyborowski dargestellt.

In Folge der entfernteren Stellung des Hydroxyls ist dessen Einfluss wiederum deutlich vermindert, doch ist der Unterschied nicht so gross, wie bei den entsprechenden Derivaten der Propionsäure. Auch fallen die kleinen Werthe der Differenzen auf, die den Verdacht erwecken, als sei die Säure mit geringen Mengen einer besser leitenden verunreinigt. Ich habe mir noch nicht die Zeit genommen, neue Präparate darzustellen, da die Hauptsache, die geringere Leitfähigkeit der β- gegenüber der α-Säure, erwiesen ist, und, wenn der Verdacht begründet ist, der Unterschied sich nur in demselben Sinne vergrössern kann.

Die γ-Oxybuttersäure habe ich noch nicht darstellen und untersuchen können.

Isomer mit den vorgenannten Stoffen ist endlich noch die Oxyisobuttersäure, gleichfalls ein α-Derivat. Ich untersuchte ein von Kahlbaum bezogenes krystallisirtes Präparat.

Tab. 40. Oxyisobuttersäure.

1	2	1,405	1,405	1,405	8,3896	
						0,1484
2	4	1,978	1,976	1,977	8,5380	
						0,1385
3	8	2,718	2,718	2,718	8,6765	
						0,1359
4	16	3,714	3,716	3,715	8,8124	
						0,1353
5	32	5,060	5,072	5,066	8,9477	
						0,1351
6	64	6,892	6,906	6,899	9,0828	
						0,1369
7	128	9,404	9,430	9,417	9,2197	
						0,1371
8	256	12,80	12,81	12,81	9,3568	
						0,1347
9	512	17,21	17,25	17,23	9,4915	
						0,1361
10	1024	22,99	22,99	22,99	9,6276	
						0,1359
11	2048	30,14	30,10	30,12	9,7635	
						0,1313
12	4096	38,15	38,10	38,13	9,8948	

Vergleicht man diese Zahlen mit denen der Milchsäure, so zeigen sie sich bei geringen Verdünnungen grösser, bei grösseren kleiner; es findet somit hier der seltene Fall statt, dass zwei Curven sich kreuzen. Ich halte mich nicht für berechtigt, Schlüsse aus dieser Thatsache zu ziehen, so lange ich sie nicht genauer untersucht habe. Bei der grossen Empfindlichkeit, welche schwache Säuren in Bezug auf ihre Leitfähigkeit gegen Spuren von Verunreinigungen durch stärkere zeigen, und bei der Schwierigkeit, gerade die vorliegen-

den Säuren sicher im Zustande vollkommener Reinheit zu erlangen, muss die Feststellung seiner Unterschiede einer besonderen Untersuchung vorbehalten werden.

27. Durch den Eintritt von Alkoholradikalen für den Hydroxylwasserstoff der Oxysäuren entstehen Aethersäuren, von denen ich zwei von der Glycolsäure sich ableitende untersucht habe; sie waren durch Einwirkung von Natriummethylat und -äthylat auf Monochloressigäther gewonnen worden.

Tab. 41. Methyloessigsäure, $CH_2(OCH_3).COOH$.

1	2	2,038	2,043	2,041	8,5519	0,1653
2	4	2,982	2,988	2,985	8,7172	0,1561
3	8	4,269	4,274	4,272	8,8733	0,1453
4	16	5,960	5,956	5,958	9,0186	0,1448
5	32	8,300	8,276	8,288	9,1634	0,1396
6	64	11,37	11,35	11,36	9,3030	0,1382
7	128	15,44	15,43	15,44	9,4412	0,1373
8	256	20,76	20,74	20,75	9,5785	0,1380
9	512	27,50	27,50	27,50	9,7165	0,1389
10	1024	35,70	35,55	35,63	9,8554	0,1442
11	2048	45,12	44,82	44,97	9,9996	0,1441
12	4096	54,28	54,34	54,31	10,1437	

Wie schon früher bemerkt, ist Methoxylessigsäure oder kürzer Methyloessigsäure stärker als die isomere Milchsäure, dazu auch stärker als die Glycolsäure. Man darf vermuthen, dass ähnliche Gründe hier wirksam sind, wie bei der Schwächung der Phosphorsäure gegenüber der phosphorigen; in beiden Fällen ist diejenige Säure die schwächere, welche mehr vertretbare Wasserstoffatome enthält. Ein Unterschied liegt darin, dass in einem Falle Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt ist, im anderen durch Methoxyl.

Tab. 42. Aethyloessigsäure, $CH_2(OC_2H_5).COOH$.

1	2	1,583	1,581	1,582	8,4412	0,1815
2	4	2,404	2,400	2,402	8,6227	0,1623
3	8	3,494	3,482	3,488	8,7850	0,1538
4	16	4,965	4,962	4,964	8,9389	0,1468
5	32	6,944	6,944	6,944	9,0856	0,1443
6	64	9,638	9,632	9,635	9,2299	0,1403
7	128	13,23	13,17	13,20	9,3702	0,1411
8	256	17,97	17,99	17,98	9,5113	0,1412
9	512	24,28	24,09	24,19	9,6525	0,1353
10	1024	31,62	31,44	31,53	9,7878	0,1501
11	2048	41,63	40,22	40,92	9,9379	0,1409
12	4096	50,74	49,60	50,17	10,0788	

Der Eintritt des Aethyls an der Stelle von Methyl hat die Leitfähigkeit herabgedrückt, doch ist die Säure der Glycolsäure immer noch überlegen. Die Differenzen sind auffällig gross.

28. Endlich sollen hier zwei Säuren erwähnt werden. welche, obwohl zweibasisch, sich den vorbesprochenen Stoffen am bequemsten anschliessen: Diglycolsäure und Thiodiglycolsäure. Erstere habe ich durch Kochen von Monochloressigsäure mit Barytwasser gewonnen; diglycolsaurer Baryt fällt als nahezu unlösliches schweres Pulver aus, welches sich leicht reinigen lässt.

Tab. 43. Diglycolsäure, $O(CH_2.COOH)_2$.

2	4	4,996	4,995	4,996	8,9416	0,1550
3	8	7,120	7,120	7,120	9,0966	0,1479
4	16	9,960	9,958	9,959	9,2445	0,1451
5	32	—	13,78	13,78	9,3896	0,1447
6	64	18,90	18,87	18,89	9,5343	0,1419
7	128	25,38	25,43	25,38	9,6762	0,1459
8	256	33,53	33,63	33,58	9,8221	0,1565
9	512	43,60	43,58	43,59	9,9786	0,1781
10	1024	55,08	55,16	55,12	10,1567	0,2371
11	2048	67,94	68,08	68,01	10,3938	—
12	4096	81,36	81,40	81,38	—	—
13	8192	95,58	95,32	95,45	—	

Es ist schon früher betont worden, dass Diglycolsäure nicht nur dem Molekular- sondern auch dem Aequivalent-

gewicht nach stärker ist als Glycolsäure, was sich durch die gemeinsame Wirkung der beiden negativen Gruppen erklärt. Aus den Differenzen sieht man, dass erst bei etwa 256 L. das Wasserstoffatom des zweiten Carboxyls merklich mitwirkt; darüber hinaus macht sich die zweibasische Natur der Säure deutlich geltend.

Die der Diglycolsäure analoge Thiodiglycolsäure stellte ich aus Monochloressigsäure und Schwefelnatrium her und isolirte sie durch Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether.

Tab. 44. Thiodiglycolsäure, $S(CH_2.COOH)_2$.

3	8	6,236	6,192	6,214	9,0370	0,1430
4	16	8,600	8,614	8,607	9,1800	0,1373
5	32	11,71	11,74	11,73	9,3173	0,1353
6	64	15,85	15,81	15,83	9,4526	0,1372
7	128	21,30	21,19	21,25	9,5898	0,1399
8	256	28,29	28,15	28,22	9,7297	0,1487
9	511	37,18	36,98	37,08	9,8784	0,1649
10	1024	47,89	47,71	47,85	10,0433	0,1956
11	2048	60,18	59,86	60,02	10,2389	—
12	4096	73,96	73,56	73,76	—	

Gegen meine Erwartung hat sich die Thiodiglycolsäure schwächer erwiesen als die Diglycolsäure, obwohl im Allgemeinen Schwefel negativer ist als Sauerstoff. Da mir zur Zeit kein weiteres Vergleichsmaterial zu Gebote steht, so bin ich nicht in der Lage, diese Anomalie aufzuklären.

VI. Oxalsäure und ihre Homologen.

29. Ueber Oxalsäure und Malonsäure habe ich die ausführlichen Zahlen schon früher mitgetheilt; zum Zwecke weiterer Vergleiche stelle ich die Mittelwerthe nochmals zusammen.

Tab. 45.

		Oxalsäure.	Malonsäure.
1	2	28,17	4,48
2	4	35,82	6,34
3	8	44,12	8,87
4	16	52,8	12,15
5	32	61,4	16,57

		Oxalsäure.	Malonsäure.
6	64	69,0	22,27
7	128	75,1	29,44
8	256	79,8	37,74
9	512	83,6	47,11
10	1024	87,3	56,39
11	2048	92,0	64,69
12	4098	98,7	71,07
13	8192	118,5	75,98

An diese beiden Stoffe schliessen sich zahlreiche homologe Verbindungen, über welche nachstehende Messungen gemacht sind.

Tab. 46. Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$.

1	2	0,879	0,878	0,879	8,1859	0,1697
2	4	1,292	1,306	1,299	8,3556	0,1573
3	8	1,865	1,867	1,866	8,5129	0,1519
4	16	2,649	2,642	2,646	8,6648	0,1482
5	32	3,718	3,721	3,720	8,8130	0,1473
6	64	5,220	5,210	5,215	8,9603	0,1452
7	128	7,270	7,263	7,266	9,1055	0,1422
8	256	10,02	10,04	10,03	9,2477	0,1426
9	512	13,80	13,79	13,80	9,3903	0,1420
10	1024	18,87	18,75	18,81	9,5323	0,1431
11	2048	25,36	25,31	25,34	9,6754	0,1428
12	4096	33,33	33,41	33,37	9,8186	0,1456
13	8192	43,21	42,06	42,64	9,9642	

Die Bernsteinsäure zeigt sehr regelmässige Differenzen, welche zeigen, dass sie nach dem Schema $C_2H_4\left.\begin{matrix}COOH\\COO\end{matrix}\right\}H$ elektrolysirt wird, denn versucht man die Zahlen durch Division mit zwei auf das Aequivalent zu berechnen, so verschwindet die Gesetzmässigkeit vollständig.

Durch die Reactionsgeschwindigkeit war schon früher festgestellt worden, dass die gewöhnliche Brenzweinsäure, trotzdem sie CH_2 mehr enthält als Bernsteinsäure, doch stärker ist als diese. Die Leitfähigkeit steht damit im Einklang.

Das Präparat stammte von Kahlbaum und war aus Aether umkrystallisirt.

Tab. 47. Brenzweinsäure, $C_2H_3(CH_3).(COOH)_2$.

1	2	1,566	1,566	1,566	8,4367	
2	4	2,289	2,288	2,289	8,6017	0,1650
3	8	3,178	3,172	3,175	8,7441	0,1424
4	16	4,321	4,318	4,320	8,8782	0,1341
5	32	5,748	5,738	5,743	9,0025	0,1243
6	64	7,600	7,590	7,595	9,1250	0,1225
7	128	10,02	10,01	10,02	9,2472	0,1222
8	256	13,17	13,20	13,19	9,3699	0,1227
9	512	17,35	17,32	17,33	9,4942	0,1243
10	1024	22,76	22,71	22,74	9,6224	0,1282
11	2048	29,60	29,58	29,59	9,7542	0,1318
12	4096	37,44	37,29	37,37	9,8829	0,1287
13	8192	46,15	46,02	46,09	0,0165	0,1336

Die Differenzen sind ungewöhnlich klein, so dass die Bernsteinsäure der Brenzweinsäure mit steigender Verdündünnung schnell näher kommt.

Die normale Brenzweinsäure oder Trimethylendicarbonsäure habe ich noch nicht darzustellen Zeit gehabt.

Isomer mit den beiden eben besprochenen Säuren sind die methyl- und äthylsubstituirten Malonsäuren. Dieselben sind von Herrn Stan. Prauss nach den Angaben von Conrad dargestellt worden und ergaben folgende Werthe.

Tab. 48. Methylmalonsäure, $CH(CH_3).(COOH)_2$.

3	8	6,690	6,690	6,690	9,0693	
4	16	9,352	9,352	9,352	9,2167	0,1474
5	32	12,92	12,90	12,91	9,3602	0,1435
6	64	17,50	17,46	17,48	9,4982	0,1380
7	128	23,43	23,43	23,43	9,6369	0,1387
8	256	30,79	30,79	30,79	9,7752	0,1383
9	512	39,61	39,70	39,66	9,9186	0,1434
10	1024	49,15	49,20	49,18	10,0636	0,1450
11	2048	58,34	58,32	58,33	10,2098	0,1462
12	4096	65,62	65,84	65,73	10,3459	0,1361

Tab. 49. Aethylmalonsäure, $CH(C_2H_5).(COOH)_2$.

3	8	7,978	7,940	7,959	9,1455	0,1476
4	16	11,11	11,11	11,11	9,2931	0,1404
5	32	15,19	15,17	15,18	9,4335	0,1383
6	64	20,47	20,45	20,46	9,5718	0,1369
7	128	27,05	27,11	27,08	9,7087	0,1375
8	256	35,03	35,09	35,06	9,8462	0,1431
9	512	44,19	44,37	44,28	9,9891	0,1479
10	1024	53,74	54,04	53,89	10,1370	0,1465
11	2048	62,20	62,80	62,50	10,2835	0,1319
12	4096	68,70	69,26	68,98	10,4154	

Tab. 50. Dimethylmalonsäure, $C(CH_3)_2.(COOH)_2$.

3	8	6,228	6,218	6,223	9,0376	0,1498
4	16	8,738	8,766	8,752	9,1874	0,1453
5	32	12,14	12,14	12,14	9,3327	0,1414
6	64	16,60	16,58	16,59	9,4741	0,1406
7	128	22,40	22,37	22,39	9,6147	0,1395
8	256	29,63	29,54	29,59	9,7542	0,1424
9	512	38,35	38,12	38,24	9,8966	0,1474
10	1024	48,00	47,79	47,90	10,0440	0,1496
11	2048	57,52	57,22	57,37	10,1936	0,1503
12	4096	65,86	65,40	65,63	10,3439	

Die substituirten Malonsäuren sind sämmtlich schwächer als die Malonsäure selbst. Die der Bernsteinsäure isomere Methylmalonsäure ist erheblich stärker als erstere, wodurch eine von mir früher ausgesprochene Vermuthung bewahrheitet wird. Dieselbe wird aber von der Aethylmalonsäure merklich übertroffen, und die schwächste von den dreien ist die Dimethylmalonsäure. Das Verständniss dieser Verhältnisse macht Schwierigkeiten. Ich habe mir zwar eine Hypothese dafür gebildet, doch will ich zuerst reichlicheres Material zu ihrer Prüfung sammeln, bevor ich etwas darüber mittheile.

30. Von den höheren Homologen habe ich noch zwei von Schuchardt bezogene Säuren, Korksäure und Sebacinsäure untersucht.

Tab. 51. Korksäure, $C_6H_{12}(COOH)_2$.

7	128	5,043	5,036	5,040	8,9454	
8	256	6,986	6,986	6,986	9,0882	0,1428
9	512	9,600	9,638	9,619	9,2291	0,1409
10	1024	13,30	13,29	13,30	9,3736	0,1445
11	2048	18,12	18,19	18,16	9,5159	0,1423
12	4096	24,53	24,71	24,62	9,6611	0,1452
13	8192	32,68	32,68	32,68	9,8072	0,1461

Tab. 52. Sebacinsäure, $C_8H_{16}(COOH)_2$.

10	1024	12,89	12,85	12,87	9,3589	
11	2048	17,61	17,59	17,60	9,5104	0,1515
12	4096	23,95	23,85	23,90	9,6465	0,1361
13	8192	31,80	31,66	31,73	9,7912	0,1447

Beide Säuren sind vermuthlich die wahren Homologen der Bernsteinsäure. Sie sind schwächer als diese, und zwar ist die Sebacinsäure auch schwächer als die Korksäure. Der zunehmenden Trennung der beiden Carboxyle entspricht eine Abnahme ihrer gegenseitigen Beeinflussung; diese ist bei der Sebacinsäure schon so gering geworden, dass sie nicht viel besser als die einbasischen höheren Fettsäuren leitet.

Weiteres Material habe ich nicht zur Verfügung gehabt, so dass ich die interessante Frage, ob sich beim Aufsteigen in der homologen Reihe die Leitfähigkeiten ebenso wie die Schmelzpunkte, Löslichkeiten etc. durch die paare oder unpaare Zahl der Kohlenstoffatome bestimmt zeigen, nicht beantworten kann.

31. Die zahlreichen Derivate der vorgenannten Säuren habe ich nur unvollständig untersuchen können. Unter ihnen sind in erster Linie Aepfel- und Weinsäure zu nennen.

Aepfelsäure ist durch das Hydroxyl stärker als Bernsteinsäure geworden. Der Gang der Zahlen ist einigermassen auffällig, denn die Differenzen der log. tang. sind zu Anfang ungewöhnlich gross; bei 16 bis 32 Lit. werden sie indessen normal, und erst bei sehr starker Verdünnung, 1024 Lit. und weiter, macht sich die zweibasische Natur der Säure in einem starken Anwachsen der Differenzen geltend.

Tab. 53. Aepfelsäure, $C_2H_3(OH).(COOH)_2$.

1	2	1,989	1,989	1,989	8,5407	0,1749
2	4	2,970	2,978	2,974	8,7156	0,1626
3	8	4,328	4,312	4,320	8,8782	0,1524
4	16	6,128	6,122	6,125	9,0306	0,1505
5	32	8,634	8,624	8,629	9,1811	0,1445
6	64	11,96	11,93	11,95	9,3256	0,1441
7	128	16,44	16,41	16,43	9,4697	0,1432
8	256	22,32	22,28	22,30	9,6129	0,1433
9	512	29,77	29,62	29,70	9,7562	0,1431
10	1024	39,01	38,47	38,74	9,9043	0,1691
11	2048	49,13	48,50	49,82	10,0734	0,1629
12	4096	60,64	59,10	59,87	10,2363	0,1947
13	8192	70,82	68,50	69,66	10,4310	

Tab. 54. Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2.(COOH)_2$.

1	2	3,454	3,470	3,462	8,7817	0,1646
2	4	5,056	5,044	5,050	8,9463	0,1507
3	8	7,130	7,122	7,126	9,0970	0,1472
4	16	9,960	9,944	9,952	9,2442	0,1421
5	32	13,66	13,69	13,68	9,3863	0,1432
6	64	18,70	18,69	18,70	9,5295	0,1406
7	128	25,03	25,11	25,07	9,6701	0,1449
8	256	33,10	33,20	33,15	9,8150	0,1554
9	512	43,02	43,07	43,05	9,9704	0,1757
10	1024	54,36	54,56	54,46	10,1461	0,2261
11	2048	66,98	67,02	67,00	10,3722	—
12	4096	80,16	80,48	80,32	—	—
13	8192	95,05	94,60	94,83	—	

Die Säure ist durch den Eintritt des zweiten Hydroxyls erheblich stärker geworden; gleichzeitig tritt der Charakter der zweibasischen Säure scharf hervor, indem bei 8192 Lit. das Maximum der einbasischen Säuren überschritten ist.

Isomer mit der Weinsäure ist die Traubensäure. Dieselbe lässt sich durch Zusammenbringen concentrirter Lösungen von Rechts- und Linksweinsäure erzeugen und durch Krystallisation ihres Natron-Ammoniaksalzes wieder in diese beiden optisch aktiven Bestandtheile spalten; in Folge dessen wird sie als eine Verbindung von gleichen Molekeln rechter und linker Säure angesehen. Diese Anschauung ist unzweifelhaft richtig, so lange es sich um die krystallisirte

Säure handelt, in wässeriger Lösung ist jedoch die Traubensäure nichts als ein Gemenge von gleichen Antheilen rechter und linker Säure. Denn wenn in der Lösung beide Componenten verbunden wären, so müsste die Leitfähigkeit auf die Hälfte heruntergehen, da nur die Hälfte leitender Molekeln vorhanden wären. Nun findet sich diese aber vollkommen gleich der der Weinsäure, und zwar durch alle Verdünnungen hindurch.

Tab. 55. Traubensäure, $C_2H_2(OH)_2.(COOH)_2$.

2	4	5,060	5,074	5,067
3	8	7,144	7,140	7,142
4	16	9,930	9,920	9,925
5	32	13,68	13,64	13,66
6	64	18,66	18,66	18,66
7	128	25,13	25,08	25,11
8	256	33,30	33,19	33,25
9	512	43,43	43,09	43,26
10	1024	55,08	54,80	54,94
11	2048	67,54	67,26	67,40
12	4096	81,34	80,70	81,02

Die Versuchsreihen mit beiden Säuren sind zu Zeiten angestellt worden, die um zwei Monate auseinanderliegen. Trotzdem stimmen beide Reihen bis auf Bruchtheile eines Procents überein. Da sich nun a priori annehmen lässt, dass die Linksweinsäure wie in allen Eigenschaften so auch in der Leitfähigkeit der rechten Säure völlig gleich ist, so lässt sich die Uebereinstimmung zwischen Wein- und Traubensäure wohl kaum anders erklären, als durch die oben gemachte Annahme, dass die wässerige Lösung derselben nicht mehr Traubensäure, sondern ein Gemenge beider Weinsäuren enthält.

32. Aus fast allen Kohlehydraten entstehen bei der Oxydation zwei Säuren $C_4H_8O_4.(COOH)_2$, Zuckersäure und Schleimsäure, welche sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit unterscheiden. Auch ihre Leitfähigkeit ist verschieden.

Zuckersäure war von Herrn J. Spohr nach den Angaben von Heintz dargestellt worden; sie ergab:

Tab. 56. Zuckersäure, $C_4H_8O_4(COOH)_2$.

4	16	8,864	8,840	8,852	9,1924	0,1408
5	32	12,14	12,14	12,14	9,3327	0,1397
6	64	16,55	16,50	16,53	9,4724	0,1407
7	128	22,33	22,29	22,31	9,6131	0,1436
8	256	29,78	29,68	29,73	9,7567	0,1507
9	512	38,98	38,90	38,94	9,9074	0,1685
10	1024	49,95	50,00	49,98	10,0759	0,2045
11	2048	62,26	62,40	62,33	10,2804	0,3014
12	4096	75,38	75,26	75,32	10,5818	—
13	8192	87,64	87,40	87,52	—	

Für die Zuckersäure nimmt man die Constitution HOCO.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).COOH an, welche der der Weinsäure entspricht. Vergleicht man sie mit dieser, so findet man letztere etwas stärker. Die gegenseitige Unterstützung der näheren Carboxyle bei der Weinsäure würde also mehr austragen, als die Vermehrung der Hydroxylgruppen in der Zuckersäure.

Die Schleimsäure war von Kahlbaum bezogen und umkrystallisirt worden, doch scheint sie nicht ganz rein gewesen zu sein, wie aus den auffällig geringen Differenzen hervorgeht. Ich gebe daher die Zahlen mit Vorbehalt; die wahren Werthe werden etwas niedriger liegen.

Tab. 57. Schleimsäure, $C_4H_8O_4.(COOH)_2$.

6	64	9,012	9,012	9,012	9,2003	0,1364
7	128	12,26	12,24	12,25	9,3367	0,1318
8	256	16,39	16,39	16,39	9,4685	0,1298
9	512	21,61	21,65	21,63	9,5983	0,1268
10	1024	28,07	27,86	27,97	9,7251	0,1250
11	2048	35,50	35,10	35,30	9,8501	0,1196
12	4096	43,38	42,61	43,00	10,9697	0,1091
13	8192	50,20	50,14	50,17	10,0788	

Die Leitfähigkeit der Schleimsäure ist sehr viel kleiner als die der isomeren Zuckersäure. Ueber ihre Constitution liegen keine motivirten Annahmen vor, auch wüsste ich nicht anzugeben, worauf die erhebliche Verkleinerung der Affinität der Zuckersäure gegenüber beruhen könnte.

VII. Aromatische Säuren.

33. Die Säuren der Benzolreihe bieten durch die zahlreichen Isomerieen, welche sich bei ihnen zeigen, ein ganz besonderes Interesse. Da sie fast alle in Wasser schwer löslich sind, so hat man nach den bisher geübten Methoden sie nicht bearbeiten können; erst die Messungen der Leitfähigkeit gewährt die Möglichkeit, ihre Affinitätsverhältnisse klar zu stellen. Ich habe, um die Untersuchung über ein möglichst grosses Intervall zu führen, häufig mit übersättigten Lösungen arbeiten müssen, indem ich annähernd gewogene Mengen der Säuren in einem Theile des zu ihrer Lösung bestimmten Wassers durch Erwärmen auflöste, die Lösung in das übrige Wasser goss und schnell filtrirte. Durch Titriren wurde dann der Gehalt ermittelt, und nachdem die Verdünnung durch entsprechenden Wasserzusatz auf die nächste Potenz von zwei gebracht war, wurden alsbald die Widerstandsbestimmungen ausgeführt. Am anderen Tage war aus solchen Lösungen meist ein Antheil der Säure auskrystallisirt.

Tab. 58. Benzoësäure, $C_6H_5.COOH$.

6	64	5,268	5,130	5,199	8,9590	
						0,1422
7	128	7,260	7,130	7,195	9,1012	
						0,1429
8	256	9,998	9,904	9,951	9,2441	
						0,1406
9	512	13,68	13,58	13,63	9,3847	
						0,1381
10	1024	18,48	18,37	18,43	9,5228	
						0,1379
11	2048	24,65	24,54	24,60	9,6607	
						0,1307
12	4096	31,73	31,75	31,74	9,7914	
						0,1250
13	8192	39,52	39,52	39,52	9,9164	

Die Benzoësäure steht zwischen Ameisensäure und Essigsäure; das Phenyl C_6H_5 hat also weniger basische, oder stärker saure Eigenschaften, als Methyl. Das stimmt mit dem später ausführlich zu belegenden Satze, dass durch den Austritt von Wasserstoff aus den Kohlenwasserstoffradikalen die sauren Eigenschaften gesteigert werden.

34. Von der Benzoesäure leiten sich durch einfache Substitution eines Wasserstoffatoms je drei isomere Verbindungen ab, deren Verschiedenheit man durch die Annahme

einer verschiedenen Stellung zwischen dem Substituenten und dem Carboxyl erklärt. Wenn man sich erinnert, dass bei den isomeren substituirten Propion- und Buttersäuren ein sehr ausgesprochener Einfluss der Stellung in dem von der Theorie bestimmten Sinne sich ergeben hatte, so liegt die Anwendung dieser Erfahrung auf die Derivate der Benzoësäure nahe. Ich gebe zunächst die Messungen an den drei Oxybenzoësäuren.

Tab. 59. Salicylsäure, $C_6H_4OH.COOH$.

6	64	18,86	19,18	19,12	9,5399	0,1313
7	128	25,07	25,19	25,13	9,6712	0,1305
8	256	32,68	33,02	32,35	9,8017	0,1491
9	512	41,60	41,92	41,76	9,9508	0,1442
10	1024	51,02	51,42	51,22	9,0950	0,1415
11	3048	59,60	60,16	59,88	9,2365	0,1277
12	4096	66,40	66,84	66,62	9,3642	—
13	8192	69,52	70,20	69,86	—	

Der Einfluss des Hydroxyls in der Orthostellung auf die molekulare Leitfähigkeit ist ein sehr grosser; er ist verhältnissmässig stärker als der, den das Hydroxyl bei der Umwandlung von Essigsäure in Glycolsäure ausübt. Nach der gebräuchlichen Theorie der Benzolverbindungen ist diese starke Wirkung nicht ohne weiteres verständlich, denn wie die Formel zeigt, steht der Ortho-Kohlenstoff zu dem des Carboxyls in mittelbarer Bindung, wie der β-Kohlenstoff der Propionsäure,

CH CH
CH<⬡>C.COOH und (OH) H_2 — $H_2C—C—COOH$,
CH C(OH)

und übt trotzdem eine stärkere Wirkung aus, als selbst ein Eintritt von Hydroxyl an das unmittelbar gebundene Kohlenstoffatom der „geraden" Kette. Es bieten sich zur Erklärung mancherlei Hypothesen dar, doch wird erst auf breiterer Grundlage eine solche Aussicht auf Erfolg haben können.

Tab. 60. Meta-Oxybenzoësäure, $C_6H_4OH.COOH$.

4	16	3,050	3,059	3,055	8,7273	0,1498
5	32	4,313	4,304	4,309	8,8771	0,1441
6	64	6,000	5,990	5,995	9,0212	0,1398
7	128	8,238	8,250	8,244	9,1610	0,1373
8	256	11,23	11,25	11,24	9,2983	0,1355
9	512	15,21	15,17	15,19	9,4338	0,1352
10	1024	20,30	20,38	20,34	9,5690	0,1348
11	2048	26,82	26,82	26,82	9,7038	0,1306
12	4096	34,33	34,33	34,33	9,8344	

Beim Vergleich mit der Benzoësäure sieht man, dass die Metastellung des Hydroxyls demselben nur einen sehr geringen Einfluss auf die Eigenschaften des Carboxyls gestattet; es hat allerdings eine Stärkung stattgefunden, aber nur in sehr kleinem Masse. Dabei verhält sich dies Hydroxyl auch anders als das der Salicylsäure; letztere kann man mit Phenolphtaleïn ohne Schwierigkeit titriren, während, wie schon Menschutkin fand, Meta- und ebenso Para-Oxybenzoësäure keinen scharfen Uebergang zeigt, sondern bis zur beginnenden Röthung mehr Barytwasser erfordert, als dem Aequivalent entspricht. Benutzt man indessen Orthonitrophenol als Indicator, so kann man beide Säuren ganz scharf titriren, offenbar weil das Hydroxyl des letzteren durch die nahe Nitrogruppe stärker saure Eigenschaften erlangt hat, als das Hydroxyl der Oxysäure besitzt. Der eigenthümliche Gegensatz indessen, in welchem die Salicylsäure in Bezug auf die Reaction mit Phenolphtaleïn mit ihren Isomeren steht, bleibt einstweilen unerklärt.

Tab. 61. Para-Oxybenzoësäure, $C_6H_4OH.COOH$.

5	32	2,390	2,387	2,389	8,6208	0,1509
6	64	3,377	3,380	3,379	8,7712	0,1502
7	128	4,765	4,775	4,770	8,9214	0,1449
8	256	6,630	6,660	6,645	9,0663	0,1435
9	512	9,208	9,208	9,208	9,2098	0,1431
10	1024	12,69	12,71	12,70	9,3529	0,1376
11	2048	17,15	17,22	17,19	9,4905	0,1329
12	4096	22,73	22,85	22,79	9,6234	0,1305
13	8192	29,52	29,62	29,57	9,7539	

Die Paraoxybenzoësäure (von Kahlbaum bezogen und

wiederholt umkrystallisirt) zeigt sich nicht nur schwächer als ihre Isomeren, sondern sogar schwächer als die Benzoësäure selbst. Hier nehmen also die sauren Eigenschaften durch den Eintritt des sonst acidificirend wirkenden Hydroxyls ab. Dies Verhalten, so sehr es im ersten Augenblicke überrascht, steht doch nicht ohne Analogie da. Ich habe bei Gelegenheit der Säuren des Phosphors bereits darauf hingewiesen, dass dieselben mit zunehmendem Sauerstoffgehalt schwächer werden. Auch zeigt sich die Aehnlichkeit der Beziehungen zwischen unterphosphoriger und phosphoriger Säure einerseits, und zwischen Benzoësäure und Paraoxybenzoësäure andererseits in ihrem Verhalten beim Titriren mit Phenolphtaleïn, mit welchem die beiden Oxysäuren keine scharfe Endreaction geben.

Die Thatsache, dass Paraoxybenzoësäure schwächer ist als Benzoësäure, scheint mir von grosser theoretischer Bedeutung zu sein. Sie beweist, dass die Affinität einer Säure, die man ja von jeher als „Resultirende" der Wirkungen sämmtlicher Atome in dem Punkte des gegen Metalle austauschbaren Wasserstoffatoms aufgefasst hat, eine Resultirende in einem engerem Sinne ist, als man bisher annehmen durfte. Denn wenn durch Zusammenwirkung zweier Componenten, welche beide für sich acidificirend wirken, eine Schwächung der Säure bewirkt wird, so ist das nicht anders denkbar, als wenn diese Componenten nicht blos summatorischen oder „skalaren" Charakter haben, sondern in ihrer Wirksamkeit noch von einem anderen Umstande ausser von ihrer absoluten Grösse abhängen. Die Componenten der chemischen Wirkung müssen den Charakter von gerichteten Grössen oder „Vectoren" haben, damit die Summe oder Resultirende zweier derselben kleiner sein kann, als eine von ihnen. Dass aber eine derartige Erkenntniss von massgebender Bedeutung für eine künftige Theorie der Affinität von Verbindungen als Function ihrer Elemente sein wird, braucht nicht auseinandergesetzt zu werden.

35. Von weiteren Monosubstitutionsprodukten der Benzoësäure habe ich die drei Nitro- und Chlorbenzoësäuren, sowie zwei Brombenzoësäuren untersucht

Tab. 62. Orthonitrobenzoësäure, $C_6H_4NO_2 . COOH$.

5	32	29,30	29,22	29,26	9,7484	0,1347
6	64	37,36	37,40	37,38	9,8831	0,1307
7	128	45,82	46,00	45,91	10,0138	0,1304
8	256	54,22	54,46	54,34	10,1442	0,1442
9	512	61,60	61,92	61,76	10,2884	0,0890
10	1024	66,92	67,58	67,25	10,3774	—
11	2048	70,80	71,06	70,93	—	—
12	4096	72,50	72,80	72,65	—	

Die benutzte Säure war durch Nitriren von Benzoësäure und partielle Krystallisation der Barytsalze gewonnen worden; zur Untersuchung gelangte ein Präparat aus grossen, honiggelben Krystallen des letzteren, welche frei von Isomeren waren. Orthonitrobenzoësäure erweist sich als sehr stark, sie übertrifft bei weitem die Salicylsäure, und ebenso, wie ich gleich vorausnehmen will, die Orthochlor- und Orthobrombenzoësäure, so dass von allen Substituenten Nitryl den grössten Einfluss ausübt.

Die gleichzeitig erhaltene Metasäure wurde durch mehrfaches Krystallisiren des Barytsalzes und sodann der freien Säure gereinigt und ergab:

Tab. 63. Metanitrobenzoësäure, $C_6H_4(NO_2) . COOH$.

6	64	11,21	11,17	11,19	9,2963	0,1411
7	128	15,35	15,27	15,31	9,4374	0,1429
8	256	20,89	20,77	20,83	9,5803	0,1397
9	512	27,76	27,62	27,69	9,7200	0,1379
10	1024	35,87	35,71	35,79	9,8579	0,1383
11	2048	44,80	44,70	44,75	9,9962	0,1327
12	4096	53,50	53,26	53,38	10,1289	—
13	8192	60,16	59,40	59,78	—	

Wie bei den hydroxylirten Benzoësäuren erweist sich der Einfluss des Nitryls von der Metastellung aus als viel kleiner als von der Orthostellung aus; dabei ist die m-Nitrobenzoësäure stärker als die m-Oxxbenzoësäure, wie die o-Nitrobenzoësäure die Salicylsäure übertrifft. Dagegen zeigt sich an der p-Nitrobenzoësäure diese Analogie nicht mehr.

Tab. 64. Paranitrobenzoësäure, $C_6H_4(NO_2).COOH$.

9	512	29,00	28,88	28,94	9,7427	0,1363
10	1024	37,05	37,18	37,12	9,8790	0,1336
11	2048	45,85	45,81	45,83	10,0126	0,1351
12	4096	54,40	54,72	54,56	10,1477	—
13	8192	60,20	60,30	60,25	—	

Die Säure war aus p-Nitrotoluol durch Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure gewonnen worden. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit konnte ich erst Lösungen von 512 Lit. ab beobachten, deren Gehalt nicht ganz 0,03% betrug. Unter solchen Umständen wird auch die Gehaltsbestimmung durch Titriren etwas unsicherer.

Aus den erhaltenen Zahlen ersieht man, dass die p-Nitrobenzoësäure um ein Geringes stärker ist als die Metasäure. Da mir dies Ergebniss befremdlich erschien, so habe ich wiederholt Präparate von verschiedener Darstellung und nach mehrfachen Krystallisationen untersucht, ohne indessen wesentlich andere Werthe zu finden. So erhielt ich folgende Werthe für neue Präparate von m-Nitrobenzoësäure, von denen 1 dreimal, II sechsmal umkrystallisirt war.

Tab. 65. Metanitrobenzoësäure.

		I.	II.
6	64	11,82	11,29
7	128	15,53	15,49
8	256	21,03	21,08
9	512	27,90	28,00
10	1024	35,91	36,18
11	2048	45,03	45,27
12	4096	53,60	53,72

Gegen die Zahlen der Tab. 63 zeigt sich bei den neuen Messungen kein erheblicher Unterschied. Ebendasselbe gilt für weitere Messungen an der Parasäure.

Tab. 66. Paranitrobenzoësäure.

9	512	29,20	29,20
10	1024	37,50	37,54
11	2048	46,50	46,47
12	4096	54,80	54,87

Die Messungen sind zu verschiedenen Zeiten an verschiedenen Präparaten und mit z. Th. verschiedenen Apparaten gemacht worden; sie zeigen, dass die Unterschiede solcher unabhängiger Bestimmungen nicht viel über ein Procent hinausgehen.

36. Orthochlorbenzoësäure wurde theils aus Salicylsäure mit Phosphorpentachlorid, theils durch Oxydation von Chlortoluol mit Kaliumpermanganat dargestellt; beide Präparate gaben so nahestehende Zahlen, dass ich, um Raum zu sparen, nur die Messungen an ersterem mittheile.

Tab. 67. Orthochlorbenzoësäure, $C_6H_4Cl.COOH$.

7	128	27,63	27,60	67,62	9,7187
8	256	35,54	35,54	35,54	9,8539
9	512	44,70	44,70	44,70	9,9955
10	1024	53,96	53,72	53,84	10,1362
11	2040	62,06	61,70	61,88	10,2721
12	4096	67,53	67,32	67,45	—

Metachlorbenzoësäure habe ich durch Einwirkung von chlorsaurem Kali auf eine heisse Lösung von Benzoësäure in Salzsäure und vielfaches Umkrystallisiren, bis der Schmelzpunkt vollkommen constant war, gewonnen. Parachlorbenzoësäure entstand in reichlichen Mengen neben der Orthoverbindung bei der Oxydation von gewöhnlichem Chlortoluol mit Kaliumpermanganat.

Tab. 68. Metachlorbenzoësäure, $C_6H_4Cl.COOH$.

8	256	15,18	15,08	15,13	9,4320	0,1382
9	512	20,44	20,34	20,39	9,5702	0,1362
10	1024	27,04	26,88	20,96	9,7064	0,1374
11	2048	35,00	34,82	34,91	9,8438	0,1357
12	4096	43,70	43,60	43,65	9,9795	

Von der Parachlorbenzoësäure konnten ihrer Schwerlöslichkeit wegen nur Lösungen von 2048 und 4096 untersucht werden, einem Gehalt von weniger als $^1/_{100}$ Proc. entsprechend. Da die Titration so verdünnter Lösungen nicht sehr genau ausfallen kann, habe ich dieselbe wiederholt an neu dargestellten Lösungen ausgeführt; die Resultate stimmten über Erwarten.

Tab. 69. Parachlorbenzoësäure, $C_6H_4Cl.COOH$.

11	2048	29,73	29,55	29,64	9,7551	0,1271
12	4096	37,32	37,32	37,32	9,8822	
			Andere Lösung:			
11	2048	29,30	29,43	29,39	9,7507	0,1327
12	4096	37,40	37,40	37,40	9,8834	

Während die Paranitrobenzoësäure um ein Geringes stärker ist als die Metaverbindung, erweist sich das Verhältniss bei den entsprechenden Chlorverbindungen umgekehrt: die Parasäure ist die schwächste, wie bei den Oxyverbindungen.

37. Von den Monobrombenzoësäuren habe ich nur die Ortho- und die Metaverbindung untersuchen können, da die Parasäure in Wasser fast völlig unlöslich ist. Erstere war durch Oxydation von flüssigem Bromtoluol mit Salpetersäure und nachfolgende Reinigung nach der von Zincke angegebenen Weise von Hrn. J. Spohr dargestellt worden, die Metaverbindung habe ich durch Einwirkung von Brom auf Benzoësäure bei 140° im Rohr gewonnen.

Tab. 70. Orthobrombenzoësäure, $C_6H_4Br.COOH$.

7	128	30,46	30,44	30,45	9,7693	0,1374
8	256	38,91	38,87	38,89	9,9067	0,1381
9	512	47,92	47,98	47,95	10,0448	0,1381
10	1024	56,68	56,76	56,72	10,1829	0,1300
11	2048	63,92	64,18	64,05	10,3129	—
12	4096	69,20	69,46	69,33	—	

Es war mir auffällig, dass die Bromverbindung sich nicht unbedeutend stärker zeigte, als die correspondirende Chlorverbindung. Ich untersuchte deshalb ein zweites Präparat, welches von Hrn. Tyborowski aus einer anderen Probe von flüssigem Bromtoluol durch Kaliumpermanganat dargestellt war.

Tab. 71. Orthobrombenzoësäure, $C_6H_4Br.COOH$.

7	128	30,13	30,11	30,12	9,7635	0,1402
8	256	38,60	38,73	38,67	9,9033	0,1401
9	512	47,80	47,95	47,88	10,0437	0,1438
10	1024	56,95	57,05	57,00	10,1875	0,1334
11	2048	64,36	64,58	64,47	10,3209	—
12	4096	70,04	70,00	70,02	—	

Die Zahlen haben sich nicht wesentlich geändert.

Tab. 72. Metabrombenzoësäure, $C_6H_4Br.COOH$.

9	512	20,08	20,10	20,09	9,5632	
						0,1344
10	1024	26,48	26,50	26,49	9,6976	
						0,1371
11	2048	34,33	34,39	34,36	9,8347	
						0,1333
12	4096	42,87	42,90	42,89	9,9680	

Die Werthe stehen denen der Metachlorbenzoësäure etwas nach, doch so wenig, dass man den Unterschied nicht mit Sicherheit als wesentlich ansprechen kann.

38. Ich hatte gehofft, durch die Bestimmung der Affinitätsgrössen der substituirten Benzoësäuren Anhaltspunkte für die Constitution der Benzolverbindungen zu erlangen, indem ich unter Benutzung der an den isomeren Oxypropion- und Oxybuttersäuren gemachten Erfahrungen aus der Grösse des vom Substituenten ausgeübten Einflusses einen Schluss auf die engere oder weitere Beziehung zwischen diesem und dem Carboxyl zu ziehen gedachte. Ein ganz unzweideutiges Ergebniss haben die Orthoverbindungen geliefert: bei ihnen ist der Einfluss des substituirten Atoms stets am schärfsten ausgeprägt, die Orthostellung stellt also im Einklange mit den herrschenden Theorien die nächste und unmittelbarste Beziehung am Benzolkern dar.

Unklarer sind die Ergebnisse in Bezug auf die Meta- und Parastellung. Die merkwürdige Thatsache, dass der Eintritt von Hydroxyl in die letztere die sauren Eigenschaften der Benzoësäure verringert, ist bereits oben besprochen worden. Chlor wirkt von derselben Stelle aus sehr wenig verstärkend, in der Metastellung ist der Einfluss deutlich gesteigert. Nitryl endlich giebt endlich von beiden Stellen aus fast denselben Einfluss, doch erweist sich die Paraverbindung als etwas stärker.

Bei dieser Lage der Sache ist die Beschaffung weiteren Untersuchungsmaterials in hohem Masse wünschenswerth. Ich habe von hierhergehörigen Substanzen noch folgende untersucht:

Tab. 73.

Metaamidosulfobenzolsäure, $C_6H_4NH_2 . SO_2OH$.

4	16	4,542	4,560	4,551	8,9009	
						0,1391
5	32	6,274	6,240	6,257	9,0400	
						0,1409
6	64	8,638	8,612	8,625	9,1809	
						0,1402
7	128	11,82	11,84	11,83	9,3211	
						0,1401
8	256	16,15	16,10	16,13	9,4612	
						0,1384
9	512	21,73	21,65	21,69	9,5996	
						0,1373
10	1024	28,67	28,56	28,62	9,7369	
						0,1353
11	2048	36,78	36,60	36,69	9,8722	
						0,1330
12	4096	45,62	45,06	45,34	10,0052	

Die Säure war aus m-Nitrobenzolsulfonsäure, die nach den Angaben von Limpricht gereinigt war, gewonnen worden. Sie färbte sich in Berührung mit den platinirten Elektroden zuerst gelblich; dieser Einfluss verschwand, als die Lösung erneuert wurde.

Die Benzolsulfonsäure, welche zu den sehr starken gehört, hat durch den Eintritt des Amids eine sehr erhebliche Schwächung erfahren. Tritt das Amid in die Parastellung zum Schwefelsäurerest, so findet gleichfalls eine Schwächung, aber in viel geringerem Grade, statt. Die untersuchte Sulfanilsäure war durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Anilin gewonnen worden und durch vielfache Krystallisation gereinigt.

Tab. 74.

Paraamidobenzolsulfonsäure, $C_6H_4NH_2 . SO_2OH$.

5	32	10,74	10,84	10,79	9,2801	
						0,1363
6	64	14,62	14,61	14,62	9,4164	
						0,1404
7	128	19,82	19,82	19,82	9,5568	
						0,1383
8	256	26,32	26,40	26,36	9,6951	
						0,1352
9	512	34,16	34,00	34,08	9,8303	
						0,1395
10	1024	43,11	42,91	43,01	9,9698	
						0,1363
11	2048	51,90	51,96	51,93	10,1061	
						0,1265
12	4096	59,72	59,60	59,66	10,2326	

Während eine Substitution von Wasserstoff durch Hydroxyl, Chlor, Brom und Nitryl die sauren Eigenschaften im Allgemeinen steigert, wirkt Amid im entgegengesetzten Sinne. Es ist also zu erwarten, dass o-Amidobenzolsulfon-

säure die schwächste der drei Isomeren ist. Ich habe dieselbe leider bisher nicht untersuchen können, da sie ziemlich schwierig zu beschaffen ist. Was die beiden anderen betrifft, so erweist sich auch hier die Parastellung als der Punkt des geringsten Einflusses.

39. Ferner habe ich die drei isomeren Nitrophenole der Untersuchung unterzogen. Die Ortho- und Paraverbindung waren durch Nitriren von Phenol dargestellt, durch Destillation mit Dampf getrennt und durch Krystallisation gereinigt worden. Metanitrophenol gewann ich aus Metadinitrobenzol durch Ueberführen in m-Nitranilin und Zersetzen des letzteren mit salpetrigsaurem Kali in verdünnter schwefelsaurer Lösung nach den Angaben von Bantlin.

Sämmtliche einfach nitrirten Phenole erwiesen sich als sehr schwache Säuren, so dass sie die Leitfähigkeit des Wassers nur wenig erhöhten. Die Zahlen sind deshalb nicht als absolute Werthe zu benutzen, wohl aber geben sie die Unterschiede der molekularen Leitfähigkeit richtig wieder.

Tab. 75. Orthonitrophenol, $C_6H_4(NO_2).OH$.

7	128	0,87	0,88	0,88
8	256	0,99	1,05	1,02
9	512	1,22	1,26	1,24

Tab. 76. Metanitrophenol, $C_6H_4(NO_2).OH$.

5	32	0,140	0,142	0,141
6	64	0,166	0,170	0,168
7	128	0,211	0,216	0,214

Tab. 77. Paranitrophenol, $C_6H_4(NO_2).OH$.

4	16	0,139	0,138	0,136	0,138
5	32	0,178	0,177	0,176	0,177
6	64	0,237	0,233	0,233	0,234
7	128	0,319	0,315	0,313	0,316

Die drei Isomeren erweisen sich als ziemlich verschieden; die Orthoverbindung ist wie immer die stärkste, alsdann folgt Para- und schliesslich Metanitrophenol. Die Reihenfolge ist dieselbe, wie bei den Nitrobenzoësäuren. Wir finden wiederum, dass Nitryl stärker von der

Para- als von der Metastelle aus wirkt, während es bei den anderen Substituenten umgekehrt ist.

Auch auf andere Weise zeigt sich m-Nitrophenol als die schwächste Säure unter den Isomeren. Wenn man Lösungen derselben mit Phenolphtaleïn und Barytwasser versetzt, so färben sie sich dunkelgelb, doch kann man bei der Ortho- und der Paraverbindung das erste Auftreten der rothen Färbung ganz gut erkennen. Metanitrophenol lässt sich dagegen auf diese Weise nicht titriren, denn die Rothfärbung tritt allmählich ohne scharfen Uebergang ein.

40. Durch den Eintritt eines zweiten Nitryls werden die sauren Eigenschaften sehr erheblich gestärkt. Ich habe von den zahlreichen isomeren Dinitrophenolen nur das „gewöhnliche", beim direkten Nitriren entstehende o-p-Dinitrophenol untersucht.

Tab. 78. o-p-Dinitrophenol, $C_6H_3(NO_2)_2.OH$.

8	256	10,95	10,95	10,95	9,2866	
						0,1270
9	512	14,50	14,56	14,53	9,4136	
						0,1329
10	1024	19,35	19,42	19,39	9,5465	
						0,1277
11	2048	25,28	25,28	25,28	9,6742	
						—
12	4096	31,51	31,43	31,47	—	

Das Endprodukt der direkten Nitrirung des Phenols ist das o-p-o-Trinitrophenol, die Pikrinsäure. Dieselbe erweist sich als kräftige Säure, welche den starken Mineralsäuren wenig nachsteht.

Tab. 79. Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

6	64	77,3	76,6	77,0
7	128	78,3	78,3	78,3
8	256	79,7	79,7	79,7
9	512	80,2	80,3	80,3
10	1024	80,4	80,6	80,5
11	2048	80,0	80,6	80,3
12	4096	78,8	79,4	79,1

Die Zahlen erreichen ein Maximum 80,5, welches um etwa 10% unter dem gewöhnlichen Maximum der starken Säuren bleibt. Ob dies der Pikrinsäure eigenthümlich ist oder durch den Gehalt meines Präparates, welches umkrystal-

lisirtes Handelsprodukt war, an Dinitrophenol veranlasst, habe ich noch nicht näher untersucht.

41. Bei Gelegenheit der Methyloessigsäure habe ich die unerwartete Thatsache hervorgehoben, dass der Ersatz des Hydroxylwasserstoffs der Oxyessigsäure durch Methyl eine weitere Steigerung der sauren Eigenschaften mit sich bringt, nachdem eine solche durch den Ersatz von Wasserstoff durch Hydroxyl in der Essigsäure stattgefunden hat. Ferner ist oben dargelegt worden, dass die Paraoxybenzoësäure schwächer ist als die Benzoësäure. Ersetzt man den Hydroxylwasserstoff der Paraoxybenzoësäure durch Methyl, so resultirt die Anissäure. Das Präparat stammte von Schuchardt.

Tab. 80. Anissäure, $C_6H_4(OCH_3).COOH$.

8	256	5,000	4,992	4,996	8,9416	
						0,1399
9	512	6,887	6,871	6,879	9,0815	
						0,1320
10	1024	9,280	9,292	9,286	9,2135	
						0,1261
11	2048	12,32	12,33	12,33	9,3396	
						—
12	4096	15,70	15,80	15,75	—	

Die Para-Methylobenzoësäure erweist sich nicht nur schwächer als Benzoësäure, sondern auch schwächer als p-Oxybenzoësäure. Zum Verständniss dieses Ergebnisses ist erforderlich, die Verhältnisse der isomeren Ortho- und Metaverbindung zu kennen; ich habe bisher nicht Zeit gefunden, die Präparate herzustellen.

Abgesehen von diesen Isomeren haben noch zwei andere Säuren die Zusammensetzung der Anissäure, aber eine ganz andere Constitution: die Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).COOH$ und die Phenyloessigsäure $C_6H_5.O.CH_2.COOH$. Ich habe beide untersucht; zum Vergleich theile ich dazu die Zahlen für die Stammsubstanz der Mandelsäure, die α-Toluylsäure oder Phenylessigsäure, $C_6H_5.CH_2.COOH$, mit.

Die α-Toluylsäure stammte von Schuchardt.

Tab. 81. α-Toluylsäure, $C_6H_5.CH_2.COOH$.

5	32	3,513	3,513	3,513	8,7881	0,1392
6	64	4,835	4,835	4,835	8,9273	0,1376
7	128	6,624	6,624	6,624	9,0649	0,1398
8	256	9,104	9,100	9,102	9,2047	0,1378
9	512	12,40	12,41	12,41	9,3425	0,1366
10	1024	16,79	16,75	16,77	9,4791	0,1343
11	2048	22,22	22,42	22,32	9,6134	0,1300
12	4096	28,92	29,03	28,98	9,7434	

Die Phenylessigsäure ist stärker als Essigsäure infolge des negativen Radikals Phenyl, und auch stärker, als die nächst homologe Verbindung, die Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure, für welche ich weiter unten das Zahlenmaterial mittheilen werde. Dagegen ist sie schwächer als Benzoësäure, weil das negative Phenyl vom Carboxyl durch CH_2 getrennt ist, während beide in der Benzoësäure unmittelbar verbunden sind. Sie wird vermuthlich auch schwächer als die isomeren Toluylsäuren sein; Messungen kann ich über diese noch nicht beibringen.

In derselben Beziehung, wie Glycolsäure und Essigsäure, steht zur α-Toluylsäure die Mandelsäure. Ich habe ein von Kahlbaum bezogenes Präparat untersucht.

Tab. 82. Mandelsäure, $C_6H_5.CH(OH).COOH$.

2	4	3,114	3,114	3,114	8,7356	0,1695
3	8	4,598	4,592	4,595	8,9051	0,1518
4	16	6,498	6,510	6,504	9,0569	0,1438
5	32	8,992	9,048	9,020	9,2007	0,1436
6	64	12,44	12,48	12,46	9,3443	0,1402
7	128	16,95	16,98	16,97	9,4845	0,1381
8	256	22,71	22,78	22,75	9,6226	0,1380
9	512	29,88	30,01	29,95	9,7606	0,1374
10	1024	38,30	38,35	38,33	9,8980	0,1339
11	2048	47,74	47,78	47,76	10,0419	0,1350
12	4096	56,20	56,52	56,36	10,1769	

Die vorauszusehenden Beziehungen bewähren sich hier gleichfalls; die Mandelsäure ist durch ihr Phenyl stärker als Glycolsäure, durch ihr Hydroxyl stärker als Phenylessigsäure.

Tab. 83. Phenyloessigsäure, $C_6H_5.O.CH_2.COOH$.

4	16	9,160	9,148	9,154	9,2072	0,1411
5	32	12,58	12,55	12,57	9,3483	0,1362
6	64	16,97	16,96	16,97	9,4845	0,1372
7	128	22,70	22,71	22,71	9,6217	0,1371
8	256	29,88	29,82	29,85	9,7588	0,1376
9	512	38,24	38,21	38,23	9,8964	0,1440
10	1024	47,66	47,66	47,66	10,0404	0,1396
11	2048	56,70	56,40	56,55	10,1800	0,1409
12	4096	64,54	64,40	64,47	10,3209	

Die Phenyloessigsäure (oder Phenoxylessigsäure) war aus Monochloressigsäure und Phenol mit Natronlauge nach den Angaben von Fritzsche gewonnen. Sie stellt sich den oben besprochenen Derivaten der Glycolsäure, der Methylo- und Aethyloessigsäure zur Seite, ist aber infolge des negativen Phenyls weit stärker als diese. Auch ist sie stärker als die isomere Mandelsäure.

42. Für die Stellungsfrage der Benzolderivate wäre es vom grössten Interesse, die drei isomeren Dicarbonsäuren des Benzols untersuchen zu können. Die Phtalsäure ist leicht zugänglich, auch die Iso- oder Metaphtalsäure ist noch genügend löslich, um einige Messungen zu gestatten. die interessanteste aber, die Para- oder Terephtalsäure ist dermassen schwer löslich, dass ich auf die Untersuchung verzichten musste.

Tab. 84. Phtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$.

5	32	15,17	15,12	15,15	9,4326	0,1381
6	64	20,44	20,37	20,41	9,5707	0,1391
7	128	27,20	27,08	27,14	9,7098	0,1391
8	256	35,27	35,19	35,23	9,8489	0,1450
9	512	44,70	44,50	44,60	9,9939	0,1514
10	1024	54,58	54,24	54,41	9,1453	0,1549
11	2048	63,68	63,10	63,39	10,3002	0,1768
12	4096	71,40	70,72	71,56	10,4770	—
13	8162	76,22	75,80	76,01	—	

Die zweibasische Säure charakterisirt sich wiederum durch das starke Ansteigen der Differenzen. Der Benzoësäure ist die Phtalsäure stark überlegen, auch wenn man sie Aequivalent für Aequivalent vergleicht.

Tab. 85. Meta-Phtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$.

9	512	26,48	26,38	26,43	9,6964	0,1417
10	1024	34,57	34,55	34,56	9,8381	0,1592
11	2048	—	44,82	44,82	9,9973	0,1897
12	4096	56,96	56,98	56,97	10,1870	—
13	8192	70,30	70,41	70,36	—	

Wie zu erwarten war, steht die Isophtalsäure infolge der entfernteren Stellung beider Carboxyle der Orthophtalsäure stark nach. In den schnell zunehmenden Differenzen zeigt sich der Charakter der zweibasischen Säure.

Das Präparat stammte von Schuchardt.

43. Beim Nitriren der Phtalsäure entstehen zwei isomere Nitrophtalsäuren, deren Darstellung und Eigenschaften v. Miller beschrieben hat. Nach dessen genauen Angaben stellte H. Tyborowski beide Stoffe dar; sie ergaben folgende Messungsresultate.

Tab. 86. α-Nitrophtalsäure, $C_6H_3(NO_2).(COOH)_2$.

4	16	29,56	29,56	29,56	9,7537	0,1488
5	32	38,62	38,62	38,62	9,9025	0,1418
6	64	47,73	48,11	47,92	10,0443	0,1527
7	128	57,46	57,68	57,57	10,1970	0,1662
8	256	66,64	66,40	66,57	10,3632	0,1967
9	512	73,82	74,00	73,91	10,5399	0,2356
10	1024	80,36	80,60	80,48	10,7755	—
11	2048	86,20	86,78	86,49	—	—
12	4096	92,58	93,26	92,92	—	—
13	8192	101,0	101,0	101,0	—	

Tab. 87. β-Nitrophtalsäure. $C_6H_3(NO_2).(COOH)_2$.

4	16	21,31	21,39	21,35	9,5921	0,1556
5	32	29,20	29,23	29,22	9,7477	0,1489
6	64	38,28	38,20	38,24	9,8966	0,1477
7	128	48,00	47,84	47,92	10,0443	0,1513
8	256	57,56	57,44	57,50	10,1958	0,1614
9	512	66,38	66,18	66,28	10,3572	0,1879
10	1024	74,16	74,02	74,09	10,5451	0,2952
11	2048	81,98	81,58	81,78	10,8403	—
12	4096	89,64	89,30	89,47	—	—
13	8192	98,52	98,24	98,38	—	

In der α-Nitrophtalsäure schreibt man, entsprechend ihrer Entstehung aus dem α-Nitronaphtalin, dem Nitryl die Orthostellung zu einem Carboxyl zu; für die β-Säure bleibt alsdann nur die Metastellung übrig. Mit den vorstehenden Messungen stehen diese Annahmen in vollkommenem Einklange, indem wie immer die Orthosäure viel stärker ist als ihre Isomeren, und derselbe Schluss auf die Constitution der beiden Säuren hätte auf Grundlage der Messungen gezogen werden müssen, auch wenn keine anderweitigen Anhaltspunkte dafür vorhanden gewesen wären.

44. Im Anschluss an die hier besprochenen zweibasischen Säuren will ich noch meine Messungen an der O-Diphenyldicarbonsäure oder Diphensäure mittheilen. Das Präparat stammte von Schuchardt.

Tab. 88. Diphensäure, $(C_6H_4.COOH)_2$.

7	128	18,61	18,64	18,63	9,5278	
8	256	25,00	25,00	25,00	9,6687	0,1409
9	512	32,78	32,83	32,81	9,8094	0,1407
10	1024	41,80	41,98	41,89	9,9541	0,1447
11	2048	51,41	51,32	51,37	10,0974	0,1433
12	4096	60,16	60,40	60,28	10,2435	0,1461
13	8192	67,84	68,04	67,94	10,3923	0,1488

O-Diphenyldicarbonsäure ist schwächer als Phtalsäure, aber stärker als m-Phtalsäure. Man könnte auf diese Thatsache mancherlei Speculationen begründen, doch sehe ich hier von deren Mittheilung ab.

VIII. Ungesättigte Alkohole.

45. Die Affinitätsgrössen der ungesättigten Säuren zeigen eine grosse Mannigfaltigkeit, aus der sich indessen das allgemeine Gesetz ersehen lässt, dass mit dem Austritt des Wasserstoffs die Affinität progressiv zunimmt. Dem Wasserstoff gebührt also keineswegs, wie Berzelius annahm, die Stelle eines Uebergangselementes zwischen den elektropositiven oder basenbildenden und den elektronegativen, säurebildenden Elementen, sondern es müssen ihm stark basische Eigenschaften zugeschrieben werden.

Tab. 89. Acrylsäure, $C_2H_3.COOH$.

1	2	0,866	0,864	0,865	8,1789	
2	4	1,254	1,250	1,252	8,3395	0,1606
3	8	1,775	1,771	1,773	8,4907	0,1512
4	16	2,483	2,485	2,484	8,6373	0,1466
5	32	3,452	3,460	3,456	8,7810	0,1437
6	64	4,760	4,811	4,786	8,9228	0,1418
7	128	6,660	6,660	6,660	9,0673	0,1445
8	256	9,218	9,188	9,203	9,2096	0,1423
9	512	12,64	12,60	12,62	9,3500	0,1404
10	1024	17,24	17,14	17,19	9,4905	0,1405
11	2048	23,13	22,99	23,06	9,6291	0,1386
12	4096	30,38	30,12	30,25	9,7658	0,1367

Das benutzte Präparat habe ich durch Destillation von β-Oxypropionsäure dargestellt; man erhält eine fast quantitative Ausbeute schwach gelblich gefärbter Säure, die nach einmaliger Destillation rein ist.

Acrylsäure ist stärker als die um zwei Atome Wasserstoff reichere Propionsäure, dem soeben angegebenen allgemeinen Gesetz entsprechend. Auch zeigt sie sich stärker als die β-Oxypropionsäure, aus welcher sie durch Abspaltung von Wasser entsteht; der Austritt des „indifferenten“ Wassers bringt somit hier eine Steigerung der sauren Eigenschaften zu Wege. Dagegen ist sie schwächer als Milchsäure, welche gleichfalls nur die Elemente des Wassers mehr besitzt als die Acrylsäure.

Tab. 90. Crotonsäure, $C_3H_5.COOH$.

1	2	0,4811	0,4817	0,4814	7,9244	
2	4	0,7257	0,7296	0,7277	8,1039	0,1795
3	8	1,064	1,061	1,063	8,2684	0,1645
4	16	1,519	1,516	1,518	8,4232	0,1548
5	32	2,152	2,146	2,149	8,5743	0,1511
6	64	3,022	3,018	3,020	8,7223	0,1480
7	128	4,222	4,230	4,226	8,8686	0,1463
8	256	5,877	5,879	5,878	9,0126	0,1440
9	512	8,138	8,073	8,106	9,1536	0,1410
10	1024	11,25	11,29	11,27	9,2995	0,1459
11	2048	—	15,40	15,40	9,4400	0,1405
12	4096	20,55	20,81	20,78	9,5792	0,1392
13	8192	27,15	27,17	27,16	9,7102	0,1310

Zu den Bestimmungen diente eine von Schuchardt bezogene schön krystallisirte feste Crotonsäure.

Man schreibt der festen Crotonsäure die Constitution $CH_3-CH=CH.COOH$ zu. Um den Einfluss der Stellung der „Doppelbindung" auf die Affinitätsgrösse zu ermitteln, wäre es von Interesse, die isomeren Säuren gleichfalls zu untersuchen, doch besitze ich noch nicht die erforderlichen Präparate. Die Leitfähigkeit der festen Crotonsäure entspricht den Analogieen; sie ist geringer als die der um CH_2 ärmeren Acrylsäure, dagegen grösser als die der um H_2 reicheren Buttersäure.

46. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich bei den ungesättigten zweibasischen Säuren. Von der Bernsteinsäure leiten sich zwei isomere Verbindungen ab, die H_2 weniger enthalten, und deren Eigenschaften auffallende Verschiedenheiten aufweisen. Auch in Bezug auf ihre Leitfähigkeit sind Fumar- und Maleïnsäure ausserordentlich verschieden.

Tab. 91. Fumarsäure, $C_2H_2(COOH)_2$.

5	32	13,53	13,50	13,52	9,3810	0,1382
6	64	18,27	18,30	18,29	9,5192	0,1397
7	128	24,41	24,60	24,51	9,6589	0,1453
8	256	32,50	32,50	32,50	9,8042	0,1525
9	512	42,11	42,18	42,15	9,9567	0,1766
10	1024	53,54	53,14	53,34	10,1333	0,1904
11	2048	64,60	64,62	64,61	10,3237	0,2006
12	4096	76,68	76,60	76,64	10,6243	—
13	8192	88,60	88,62	88,61	—	—
14	16384	99,74	99,88	99,81	—	—
15	32768	107,3	107,8	107,6	—	

Tab. 92. Maleïnsäure, $C_2H_2(COOH)_2$.

1	2	12,56	12,74	12,65	9,3511	0,1466
2	4	17,40	17,52	17,46	9,4977	0,1429
3	8	23,39	23,83	23,61	9,6406	0,1312
4	16	30,48	30,65	30,57	9,7714	0,1393
5	32	39,12	39,17	39,15	9,9107	0,1394
6	64	48,30	48,30	48,30	10,0501	0,1430
7	128	57,30	57,38	57,34	10,1931	0,1480
8	256	65,40	65,58	65,49	10,3411	0,1448
9	512	71,90	71,92	71,91	10,4859	0,1408
10	1024	76,62	76,80	76,71	10,6267	0,1126
11	2048	79,56	79,78	79,67	10,7393	—
12	4096	81,10	80,62	80,81	—	—
13	8192	81,00	79,76	79,88	—	—
14	16384	79,12	—	79,12	—	

Die Fumarsäure stammte von Kahlbaum, Maleïnsäure habe ich von Schuchardt erhalten.

Bei grösserer Concentration ist die Maleïnsäure der Fumarsäure sehr überlegen (dreimal stärker bei 32 Lit.), bei 1024 Lit. sind sie sich gleich und darüber hinaus wird die Fumarsäure stärker. Auch überschreitet die letztere das Maximum der einbasischen Säuren in deutlichster Weise, während die Maleïnsäure bei 8192 Lit. bereits umkehrt. Endlich zeigen die Differenzen bei der Maleïnsäure den regelmässigen Gang der einbasischen Säuren, während sie bei Fumarsäure schnell zunehmen.

Hieraus ist zu schliessen, dass bei der Maleïnsäure der Wasserstoff des zweiten Carboxyls ungefähr dieselbe Beziehung zu dem des ersten hat, wie die beiden Wasserstoffatome in der phosphorigen und selenigen Säure: das erste Carboxyl ist das einer starken, das zweite das einer schwachen Säure. Fumarsäure dagegen verhält sich mehr der Oxalsäure ähnlich: das zweite Wasserstoffatom betheiligt sich schon stark an der Wirkung, lange bevor das erste das Maximum derselben erreicht hat. Diese Schlüsse stehen in Uebereinstimmung mit den von Fittig vorgeschlagen Formeln der beiden Säuren: Maleïnsäure $\begin{matrix} =\mathrm{C.COOH} \\ | \\ \mathrm{CH_2.COOH} \end{matrix}$ und Fumarsäure $\begin{matrix} \mathrm{HC.COOH} \\ \| \\ \mathrm{HC.COOH} \end{matrix}$. Auffällig ist dabei die sehr erhebliche Steigerung der sauren Eigenschaften bei der Maleïnsäure, die man nach der Formel der Gegenwart des „ungesättigten“ oder zweiwerthigen Kohlenstoffs, oder wohl auch der Abwesenheit basisch wirkender Wasserstoffatome an dem mit dem einen Carboxyl verbundenen Kohlenstffatome zuschreiben könnte.

Es muss hervorgehoben werden, dass die Schlussfolgerung zu Gunsten der Formel von Fittig keine bindende ist; denn aus den Messungen ist eben nur die „unsymmetrische“ Constitution der Maleïnsäure zu entnehmen; ein Widerspruch gegen die Formeln scheint indessen nirgend vorhanden zu sein.

47. Mit den eben genannten Säuren homolog sind die drei „Brenzcitronensäuren". Von denselben ist die Citraconsäure unzweifelhaft analog der Maleïnsäure; von den beiden anderen scheint die Mesaconsäure mehr Ansprüche darauf zu haben, als Analogon der Fumarsäure aufgefasst zu werden, als die Itaconsäure. Die Präparate stammen theils von Schuchardt, theils von Kahlbaum.

Tab. 93. Citraconsäure, $C_3H_4.(COOH)_2$.

1	2	6,600	6,600	6,600	9,0634	0,1431
2	4	9,548	9,578	9,563	9,2265	0,1465
3	8	13,26	13,30	13,28	9,3730	0,1362
4	16	17,85	17,95	17,90	9,5092	0,1404
5	32	23,99	24,10	24,05	9,6496	0,1367
6	64	31,40	31,48	31,44	9,7863	0,1400
7	128	40,12	40,20	40,16	9,9263	0,1448
8	256	49,74	49,60	49,67	10,0711	0,1474
9	512	58,88	58,80	58,84	10,2185	0,1486
10	1024	66,84	66,68	66,76	10,3671	0,1411
11	2048	72,86	72,65	72,76	10,5082	0,0924
12	4096	76,30	75,34	75,92	10,6006	—
13	8192	76,72	75,40	76,06	—	—
14	16384	74,00	72,48	73,24	—	

Der Gang der Differenzen weist auf ein Verhalten hin, welches dem der einbasischen Säuren sehr nahe steht; Citraconsäure besitzt daher eine „unsymmetrische" Constitution.

Tab. 94. Itaconsäure, $C_3H_4.(COOH)_2$.

2	4	1,919	1,919	1,919	8,5252	0,1588
3	8	2,764	2,765	2,765	8,6839	0,1542
4	14	3,934	3,943	3,939	8,8381	0,1482
5	32	5,526	5,542	5,534	8,9863	0,1474
6	64	7,740	7,756	7,748	9,1337	0,1418
7	128	10,66	10,70	10,68	9,2755	0,1421
8	256	14,61	14,70	14,66	9,4176	0,1406
9	512	19,82	19,93	19,88	9,5582	0,1399
10	1024	26,48	26,55	26,52	9,6981	0,1411
11	2048	34,62	34,64	34,63	9,8392	0,1426
12	4096	43,81	43,78	43,80	9,9818	0,1439
13	8192	53,20	53,16	53,18	10,1257	—
14	16384	60,72	60,64	60,68	—	

Tab. 95. Mesaconsäure, $C_3H_4(COOH)_2$.

3	8	5,996	5,954	5,977	9,0199	0,1574
4	16	8,530	8,578	8,554	9,1773	0,1476
5	32	11,95	11,91	11,93	9,3249	0,1439
6	64	16,42	16,37	16,40	9,4688	0,1417
7	128	22,21	22,17	22,19	9,6105	0,1413
8	256	29,50	29,40	29,45	9,7518	0,1440
9	512	38,31	38,07	38,19	9,8958	0,1605
10	1024	48,48	47,92	48,70	10,0563	0,1605
11	2048	58,86	58,62	58,74	10,2168	0,1876
12	4096	68,96	68,02	68,49	10,4044	0,2615
13	8192	78,20	77,44	77,82	10,6659	0,5061
14	16384	86,20	86,10	86,15	11,1720	

Von den beiden letzten Isomeren zeigt die Mesaconsäure das Verhalten der zweibasischen Säuren mit zwei gleichwerthigen oder nahezu gleichwerthigen Wasserstoffatomen und schliesst sich daher ganz der Fumarsäure an, wie aus dem übereinstimmenden Gang der Differenzen sehr deutlich erhellt. Der Itaconsäure dagegen muss eine unsymmetrische Structur zugeschrieben werden, da ihre Differenzen keine Neigung zum Wachsen zeigen, also eines ihrer Carboxyle erheblich schwächer ist als das andere.

Auch dieser Befund entspricht gut den Schlussfolgerungen, welche Fittig[1]) aus dem chemischen Verhalten der drei Säuren gezogen hat.

48. Treten weitere zwei Wasserstoffatome aus dem Complex der gesättigten Säuren aus, so findet wiederum eine sehr erhebliche Steigerung der sauren Eigenschaften statt. Sehr gut lassen sich diese Verhältnisse an der Hydrozimmtsäure, der Zimmtsäure und der Phenylpropiolsäure ersehen. Erstere wurde aus synthetischer Zimmtsäure mit Natriumamalgam gewonnen, letztere nach den Angaben von Glaser und Barisch durch Behandeln des Zimmtsäuredibromids mit alkoholischem Kali.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 100.

Tab. 96. Hydrozimmtsäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$.

5	32	2,260	2,254	2,257	8,5956	0,1446
6	64	3,146	3,148	3,147	8,7402	0,1461
7	128	4,402	4,400	4,401	8,8863	0,1411
8	256	6,080	6,080	6,080	9,0274	0,1432
9	512	8,426	8,426	8,426	9,1706	0,1398
10	1024	11,53	11,56	11,55	9,3104	0,1387
11	2048	15,60	15,81	15,71	9,4491	0,1333
12	4096	20,89	20,95	20,92	9,5824	

Tab. 97. Zimmtsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.COOH$.

8	256	7,540	7,578	7,559	9,1220	0,1395
9	512	10,38	10,36	10,37	9,2624	0,1402
10	1024	14,20	14,16	14,18	9,4026	0,1388
11	2048	19,17	19,18	19,18	9,5414	0,1328
12	4096	25,20	25,36	25,28	9,6742	

Tab. 98. Phenylpropiolsäure, $C_6H_5.C_2.COOH$.

5	32	27,66	27,66	27,66	9,7194	0,1305
6	64	35,27	35,30	35,29	9,8499	0,1299
7	128	43,66	43,68	43,67	9,9798	0,1271
8	256	51,96	52,00	51,98	10,1069	0,1166
9	512	59,10	59,16	59,13	10,2235	0,0912
10	1024	64,60	64,52	64,56	10,3827	—
11	2048	67,96	67,96	67,96	—	—
12	4096	69,28	69,84	69,56	—	

Die Beseitigung der letzten beiden Wasserstoffatome, welche sich in der Nähe des Carboxyls befinden, bringt eine viel stärkere Wirkung hervor als der Austritt der beiden ersten.

49. Eine ähnliche Reihe bilden Capronsäure, Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure. Die letztere habe ich von Schuchardt erhalten; durch zwölfstündige Einwirkung von Natriumamalgam, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhielt ich daraus Hydrosorbinsäure.

Die Zahlen für Capronsäure sind bereits oben mitgetheilt, die für die beiden wasserstoffärmeren Verbindungen lasse ich folgen.

Tab. 99. Hydrosorbinsäure, $C_5H_9.COOH$.

4	16	1,602	1,602	1,602	8,4466	
5	32	2,285	2,285	2,285	8,6010	0,1544
6	64	3,220	3,224	3,222	8,7505	0,1495
7	128	4,514	4,520	4,517	8,8977	0,1472
8	256	6,294	6,292	6,293	9,0425	0,1448
9	512	8,688	8,680	8,684	9,1839	0,1414
10	1024	11,81	11,86	11,84	9,3215	0,1376
11	2048	15,91	16,00	15,96	9,4564	0,1349
12	4096	21,18	21,51	21,35	9,5921	0,1357

Tab. 100. Sorbinsäure, $C_5H_7.COOH$.

6	64	3,923	3,935	3,929	8,8368	
7	128	5,098	5,106	5,102	8,9508	0,1240
8	256	6,690	6,718	6,704	9,0702	0,1194
9	512	8,898	8,846	8,872	9,1934	0,1232
10	1024	11,87	11,93	11,90	9,3237	0,1303
11	2048	15,68	16,06	15,87	9,4538	0,1301
12	4096	21,41	21,09	21,25	9,5898	0,1360

Dieselbe Stufenfolge, wie bei den Derivaten der Zimmtsäure, zeigt sich auch hier, nur ist der Sprung zwischen Hydrosorbin- und Sorbinsäure sehr viel kleiner. Ich schliesse daraus, dass der Wasserstoffverlust vermuthlich nicht in der Nähe des Carboxyls vor sich geht, so dass der Einfluss abgeschwächt erscheint. Nun findet sich allerdings (Lehrbuch der Chemie von Roscoe und Schorlemmer, III, 997) die Formel $CH_3.CH_2.CH_2.CH{=}CH.COOH$ für Hydrosorbinsäure, welche dadurch begründet wird, dass beim Schmelzen mit Aetzkali Essigsäure und Buttersäure entsteht. Doch würde auch die Formel $CH_3.CH{=}CH.CH_2.CH_2.COOH$ dieser Reaction Rechnung tragen. Damit würde im Einklange stehen, dass Hydrosorbinsäure ebensowenig durch nascirenden Wasserstoff verändert wird, wie Isocrotonsäure, $CH_2{=}CH.CH_2.COOH$.

Indessen wäre es auch denkbar, dass Sorbinsäure gar nicht der Phenylpropiolsäure analog ist, sondern zwei „Doppelbindungen" statt einer „dreifachen" enthält. Die Frage würde durch Affinitätsbestimmungen an den Additionsprodukten mit Brom und mit Bromwasserstoff wohl zu entscheiden sein.

Hydrosorbinsäure könnte dann allerdings die Constitution $C_3H_7.CH{=}CH.COOH$ haben, Sorbinsäure aber ist bestimmt nicht $C_3H_7.C{\equiv}C.COOH$.

50. Bei mässiger Einwirkung von Kali auf Zimmtsäuredibromid entstehen, wie Glaser fand, zwei isomere Monobromzimmtsäuren, von denen Glaser die schwer lösliche mit α, die leichter lösliche mit β bezeichnete. Von Barisch ist später gezeigt worden, dass die Bezeichnungen umzukehren sind; der leicht löslichen Säure kommt die Constitution $C_6H_5.CH{=}CBr.COOH$ zu, der schwer löslichen $C_6H_5.CBr{=}CH.COOH$. Die Leitfähigkeit der beiden Isomeren stimmt mit der letzteren Annahme, denn die leichter lösliche Säure ist bei Weitem die stärkere, was durch die grössere Nähe des Bromatoms bedingt ist.

Tab. 101. α-Bromzimmtsäure, $C_6H_5.CH{=}CBr.COOH$.

6	64	47,36	47,38	47,37	10,0360	0,1262
7	128	55,36	55,56	55,46	10,1622	0,1243
8	256	62,90	62,42	62,66	10,2865	0,1248
9	512	68,82	68,78	68,80	10,4118	0,1107
10	1024	73,20	73,34	73,27	10,5220	—
11	2048	76,20	76,16	76,18	—	—
12	4096	77,74	77,40	77,57	—	

Tab. 102. β-Bromzimmtsäure, $C_6H_5.CBr{=}CH.COOH$.

9	512	42,22	42,22	42,22	9,9576	0,1367
10	1024	51,20	51,14	51,17	10,0943	0,1326
11	2048	59,34	59,32	59,33	10,2269	0,1209
12	4096	65,80	65,83	65,82	10,3478	

51. Eine ganz isolirte Stellung unter den organischen Verbindungen nimmt die Mekonsäure, $C_7H_4O_7$, vermöge ihres geringen Wasserstoff- und grossen Sauerstoffgehaltes ein. Dem entsprechend erweist sie sich auch als ganz ungewöhnlich stark; sie ist nur um ein Geringes schwächer als Schwefelsäure.

Das Präparat stammte von Schuchardt. Die Gehaltsbestimmung liess sich durch Titriren mit Baryt bei Gegenwart von Orthonitrophenol scharf bewerkstelligen: Mekonsäure verhält sich dabei wie eine zweibasische Säure.

Tab. 103. Mekonsäure, $C_5HO_2(OH)(COOH)_2$.

5	32	102,4	101,8	102,1
6	64	114,0	114,0	114,0
7	128	127,8	127,9	127,9
8	256	141,3	141,6	141,5
9	512	153,6	154,0	153,0
10	1024	163,3	163,3	163,3
11	2048	169,7	170,1	169,9
12	4096	173,4	173,5	173,5
13	8192	172,9	173,5	173,2
14	16384	—	169,8	169,8

Die Zahlen schliessen sich denen einer zweifach concentrirteren Schwefelsäure an.

52. Endlich mögen auch hier die Messungen an zwei Säuren von gleichfalls nicht aufgeklärter Constitution Platz finden.

Tab. 104. Chinasäure, $C_6H_7(OH)_4 . COOH$.

3	8	4,004	3,996	4,000	8,8446	0,1479
4	16	5,620	5,606	5,613	8,9925	0,1448
5	32	7,824	7,800	7,812	9,1373	0,1424
6	64	10,78	10,77	10,78	9,2797	0,1401
7	128	14,75	14,71	14,73	9,4198	0,1394
8	256	19,92	19,91	19,92	9,5592	0,1391
9	512	26,50	26,56	26,53	9,6983	0,1356
10	1024	34,30	34,30	34,30	9,8339	0,1399
11	2048	43,27	43,27	43,27	9,9738	0,1375
12	4096	52,10	52,42	52,26	10,1113	

Tab. 105. Camphersäure, $C_6H_9(C_2H_5).(COOH)_2$.

6	64	3,117	3,114	3,116	8,7359	0,1457
7	128	4,348	4,360	4,354	8,8816	0,1453
8	256	6,068	6,078	6,073	9,0269	0,1435
9	512	8,422	8,422	8,422	9,1704	0,1439
10	1024	11,64	11,66	11,65	9,3143	0,1386
11	2048	15,81	15,86	15,84	9,4529	0,1378
12	4096	21,19	21,39	21,29	9,5907	

Beide Säuren sind wahrscheinlich Wasserstoffadditionsderivate aromatischer Säuren. Bei der Chinasäure steht der Einfluss der vier Hydroxyle mit dem des addirten Wasserstoffs in Conflict, so dass dieselbe zwar stärker ist als Benzoë-

säure und ihre p- und m-Oxyderivate, dagegen schwächer als o-Oxybenzoesäure, obwohl wenigstens ein Hydroxyl die Ortho-Stellung innehaben muss.

Die Camphersäure erweist sich ganz auffällig schwach; ihre beiden Carboxyle stehen daher sicher nicht in der Ortho-, vermuthlich in der Para-Stellung.

IX. Amidoverbindungen.

53. Schon an einer früheren Stelle wurde gezeigt, dass der Eintritt von Amid in die Molekel der Säuren eine erhebliche Abschwächung ihrer sauren Eigenschaften bewirkt. Hier sollen noch einige andere Repräsentanten derselben Gruppe betrachtet werden.

Tab. 106. Amidoessigsäure, $CH_2(NH_2).COOH$.

2	4	0,226	0,227	0,227
3	8	0,236	0,236	0,236
4	16	0,246	0,246	0,246
5	32	0,256	0,258	0,257
6	64	0,274	0,276	0,275
7	128	0,304	0,307	0,306

Glycocoll verhält sich nach diesen Zahlen gar nicht wie eine Säure, denn es findet nur ein sehr geringes Ansteigen des molekularen Leitvermögens mit der Verdünnung statt; das schliessliche etwas beschleunigte Wachsthum rührt nur von der eigenen Leitung des Wassers her, welche hier schon eine grosse Rolle spielt. Der Gang der Zahlen ist vielmehr der eines Neutralsalzes, und der aus der neutralen Reaction des Glycocolls bereits gezogene Schluss, dass dasselbe eine salzartige Verbindung sei, wird durch die elektrischen Messungen durchaus bestätigt.

Ganz anders werden die Verhältnisse, wenn ein Amidwasserstoff durch ein säurebildendes Radikal ersetzt ist. Die Hippursäure, $CH_2(NH.CO.C_6H_5)COOH$, verhält sich wieder ganz wie eine Säure, sie lässt sich mit Barytwasser scharf titriren und zeigt das charakteristische schnelle Ansteigen der Säuren mittlerer Stärke.

Tab. 107. Hippursäure, $CH_2(NH.CO.C_6H_5).COOH$.

6	64	9,312	9,318	9,315	9,2149	
7	128	12,76	12,77	12,77	9,3553	0,1404
8	256	17,37	17,38	17,38	9,4955	0,1402
9	512	23,28	23,31	23,30	9,6341	0,1386
10	1024	30,51	30,66	30,59	9,7717	0,1376
11	2048	39,00	39,04	39,02	9,9087	0,1370
12	4096	47,54	47,90	47,72	10,0413	0,1326

Die Differenzen der log. tang. haben wieder die gewohnten langsam abnehmenden Werthe angenommen. Im Uebrigen ist Hippursäure eine ziemlich starke Säure; sie übertrifft Essig- und Benzoësäure, ja sogar um ein Geringes die Ameisensäure.

Analog der Hippursäure ist die Acetursäure,

$$CH_2(NHCO.CH_3).COOH,$$

welche ich aus Glycocoll und Essigsäureanhydrid dargestellt habe.

Tab. 108. Acetursäure, $CH_2(NH.COCH_3).COOH$.

3	8	3,510	3,513	3,512	8,7880	
4	16	4,900	4,943	4,922	8,9351	0,1471
5	32	6,878	6,884	6,881	9,0816	0,1465
6	64	9,520	9,540	9,530	9,2250	0,1434
7	128	13,05	13,10	13,08	9,3661	0,1411
8	256	17,70	17,81	17,76	9,5056	0,1395
9	512	23,78	23,83	23,81	9,6447	0,1391
10	1024	31,14	31,32	31,23	9,7827	0,1380
11	2048	39,58	39,89	39,74	9,9198	0,1371
12	4096	48,35	48,61	48,48	10,0529	0,1331

Unerwarteter Weise ist die Acetursäure ein wenig stärker als die Hippursäure. Ich habe das Gegentheil vermuthet, weil Benzoësäure stärker ist als Essigsäure, und kann nicht angeben, wie dieser Gegensatz zu verstehen ist. Ein Fehler ist durch die Regelmässigkeit der Differenzen ausgeschlossen; auch habe ich, da mir das Resultat auffällig war, die Messungen wiederholt, ohne andere Zahlen zu erhalten.

54. Mannigfaltigere Verhältnisse, als bei den einbasischen Säuren möglich sind, zeigen die mehrbasischen, zunächst die

Amido- und Aminsäuren der Oxalsäurereihe. Ich habe Oxaminsäure durch Kochen von Oxamid mit verdünntem Ammoniak und Fällen der concentrirten Lösung mit Salzsäure dargestellt; sie ergab:

Tab. 109. Oxaminsäure, $CO(NH_2).COOH$.

3	8	20,92	21,12	21,07	9,5858	0,1366
4	16	27,78	27,86	27,82	9,7224	0,1370
5	32	35,80	35,95	35,88	9,8594	0,1309
6	64	44,29	44,42	44,36	9,9903	0,1407
7	128	53,44	53,58	53,51	10,1310	0,1481
8	256	62,14	62,38	62,26	10,2791	0,1491
9	512	69,46	69,62	69,54	10,4282	0,1508
10	1024	75,20	75,26	75,23	10,5790	0,0961
11	2048	78,10	78,04	78,07	10,6751	—
12	4096	79,02	78,90	78,96	—	

Die Oxalsäure ist durch den Austausch des einen Hydroxyls gegen Amid schwächer geworden, doch gehört immerhin die Oxaminsäure zu den stärkeren Säuren. Dabei hat sie scharf den Charakter einer einbasischen Säure angenommen; die Differenzen bewegen sich um die gewohnten Werthe und bei 4096 Lit. tritt die regelmässige Störung durch das Lösungswasser ein.

Es schien mir von Interesse, mit der Oxaminsäure das um die Elemente eines Atoms Wasser reichere saure Ammoniumoxalat zu vergleichen, welches aus ersterer unter verschiedenen Umständen entsteht. Dasselbe verhält sich durchaus nicht wie eine Säure.

Tab. 110. Saures Ammoniumoxalat, $COONH_4.COOH$.

2	4	19,73	9,5547	0,0456
3	8	21,72	9,6003	0,0276
4	16	23,00	9,6279	0,0392
5	32	24,92	9,6671	0,0425
6	64	27,13	9,7096	0,0504
7	120	29,92	9,7600	0,0568
8	256	33,26	9,8168	0,0709
9	512	37,67	9,8877	0,0862
10	1024	43,28	9,9739	0,1051
11	2048	50,18	10,0790	0,1269
12	4096	5[illegible],10	10,2059	

Da es mir nur auf den Unterschied der beiden Stoffe ankam, habe ich mit dem sauren Oxalat nur eine Versuchsreihe gemacht. Man erkennt sofort, dass diese Substanz nicht mit den Säuren in Parallele gestellt werden kann.

55. Eine andere Parallele mit Oxaminsäure gewährt die Oxalursäure, $\begin{array}{l} CO.NH.CO.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$, die ich nach den Angaben von Liebig und Wöhler aus Parabansäure (von Kahlbaum bezogen) gewann. Sie steht zur Oxaminsäure in der Beziehung, dass sie statt des Amids Uramid: $NH.CO.NH_2$ enthält. Da der Harnstoff sehr viel schwächer basische Eigenschaften hat als Ammoniak, so ist eine geringere Abschwächung der sauren Eigenschaften zu erwarten.

Tab. 111. Oxalursäure, $CONH.CONH_2.COOH$.

5	32	57,00	57,06	57,03	10,1880	0,1246
6	64	64,00	64,08	64,04	10,3126	0,1174
7	128	69,46	69,78	69,62	10,4300	0,1206
8	256	74,64	73,92	74,28	10,5506	0,0782
9	512	77,12	76,42	76,77	10,6288	—
10	1024	77,60	77,90	77,75	—	—
11	2048	77,86	78,60	78,23	—	—
12	4096	76,78	78,18	77,48	—	

Der Erwartung gemäss ist Oxalursäure viel stärker als Oxaminsäure. Die Differenzen sind ungewöhnlich klein, auch liegt das Maximum sehr niedrig, so dass die Substanz wohl noch eine eingehendere Untersuchung erfordert.

Der um die Elemente des Wassers ärmeren Parabansäure schreibt man die Constitution $CO\begin{array}{l} NH.CO \\ NH.CO \end{array}$ zu; dieselbe besitzt daher keine eigentlichen Säurewasserstoffatome mehr und verdankt ihre Verbindungsfähigkeit mit Basen vermuthlich den Imidwasserstoffatomen. Mit diesen Annahmen steht das Verhalten der molekularen Leitfähigkeit im Einklang. (Die Substanz stammte von Kahlbaum.)

Tab. 112. Parabansäure, $\begin{array}{l} CONH \\ CONH \end{array} CO$.

2	4	40,31
3	8	43,35

4	16	45,68
5	32	48,23
6	64	50,26
7	128	52,14
8	256	53,96
9	512	55,70
10	1024	57,06
11	2048	58,74
12	4096	60,40

Man sieht auf den ersten Blick aus der vorstehenden Zahlenreihe, dass es sich nicht um eine Säure handelt, sondern um eine salzartige Verbindung; die Werthe der Leitfähigkeit wachsen langsam und fast proportional dem Verdünnungsexponenten an. Es wäre von einigem Interesse, die Jonen dieser Verbindung festzustellen.

X. Schluss.

Die Zahl der vorstehend mitgetheilten neuen Thatsachen ist zu gross, als dass ich im Stande gewesen wäre, trotz des übermässigen Umfanges der Abhandlung die Beziehungen, welche sie untereinander und zu anderweitig bekannten haben, erschöpfend darzulegen. Nur das, was sich unmittelbar der Betrachtung aufdrängte, ist erwähnt worden. Ich muss mir daher vorbehalten, in späteren Abhandlungen auf dieselben Fragen und Messungen wieder zurückzukommen. Insbesondere ist es die Frage nach einem einfachen zahlenmässigen Ausdruck für die relative Stärke der verschiedenen Säuren, welcher durch das reciproke Verhältniss der Verdünnungen, bei welchen ihre Leitfähigkeiten gleich sind, gegeben ist, und nach den Beziehungen dieser Zahlen zur Constitution und Zusammensetzung der Säuren, die eingehende Behandlung verlangt.

Andererseits muss doch zugestanden werden, dass von dem, was sich der Forschung auf dem hier eingeschlagenen Wege darbietet, ja aufdrängt, nur ein kleiner Theil eine vorläufige Erledigung gefunden hat. Dazu ist der Charakter der vorliegenden Probleme ein solcher, dass ein Fortschritt unverhältnissmässig mehr bei der Untersuchung neuer Stoffe, als durch Steigerung der Genauigkeit der vorhandenen Mes-

sungen zu gewinnen ist. Ich habe deshalb zur Beschaffung weiterer Präparate das Erforderliche gethan, doch ist es mir unter meinen Verhältnissen nicht möglich, dieselbe im wünschenswerthen Umfange durchzuführen.

Ich richte deshalb an alle Fachgenossen die Bitte, die vorliegenden Untersuchungen durch Zuwendung geeigneter Präparate fördern zu wollen.[1]) Die Substanzmengen, welche für die Bestimmung der Leitfähigkeit erforderlich sind, sind nicht gross. Man kann völlig ausreichende Messungen mit Quantitäten ausführen, die geringer sind, als man zu einer Elementaranalyse oder Dampfdichtebestimmung braucht; 0,2 bis 0,3 Grm. genügen in fast allen Fällen, und in den meisten reicht schon 0,1 Grm. aus. Zur Untersuchung eignen sich alle Säuren, die sich, wenn auch nur spurenweise, in Wasser lösen; eine Löslichkeit selbst von 1:10,000 gewährt noch die Möglichkeit guter Messungen. Auch bitte ich, bei der Auswahl der Präparate sich nicht durch die Erwägung abhalten zu lassen, dass mir gleiche von anderer Seite zugesendet würden; je mehr unabhängige Proben untersucht werden, um so sicherer wird das Resultat ausfallen.

Durch ein derartiges Zusammenwirken der Fachgenossen wird es möglich sein, in verhältnissmässig kurzer Zeit eine vergleichende Affinitätslehre der Säuren aufstellen zu können, deren Umfang einigermassen dem gegenwärtigen Standpunkte der Chemie entspricht. Wenn ich auch selbst in Folge meiner langen Beschäftigung mit diesen Problemen vermuthlich ihre Wichtigkeit überschätze, so glaube ich doch, dass die mehrfachen Anwendungen der Affinitätsmessungen auf Constitutionsfragen auch den nach anderer Richtung thätigen Fachgenossen zeigen werden, dass es sich hier um die Ausbildung eines brauchbaren Mittels zur Beantwortung mancher sonst schwierig zu entscheidender Fragen handelt. Und je weiter die gesicherte Kenntniss reicht, um so sicherer werden die Anwendungen der Methode in problematischen Fällen sich gestalten.

Assern bei Riga, am Sonnenwendtag 1885.

---

[1]) Adresse: Prof. Wilh. Ostwald, Polytechnikum Riga, Russland.

Ultramarinblau auf nassem Wege;

von

Fr. Knapp.

Wiederholt hat sich mir bei Gelegenheit von Versuchen mit Ultramarinmutter[1]) die Vermuthung aufgedrängt, dass sie auch auf nassem Wege Blau derselben Art zu entwickeln vermöge, wie auf dem feuerigen durch Röstung. Sie stützte sich auf verschiedenartige Erfahrungen: dazu gehört ein gewisses Blauanlaufen der Ultramarinmutter bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft; dahin gehört namentlich die Beobachtung, dass sich in Glasröhren, worin Ultramarinmutter durch Glühen hergestellt war, mit einigen anhängenden Resten beim Abspülplatz liegen geblieben, nach einiger Zeit schön leuchtend blaue Körner bildeten; endlich die weitere Beobachtung, dass Ultramarinmutter, mit wenig Wasser befeuchtet oder mit Auflösung von Natriumschwefelleber übergossen, sofort eine gras- bis russischgrüne Farbe annimmt. Unmittelbar auf diese Vermuthung gerichtete Versuche bestätigten in der That, dass es ein Ultramarinblau auf nassem Wege aus Ultramarinmutter giebt. Die Bildung von Blau auf diesem Wege wurde weiter verfolgt, in der Erwartung, dass sie besser geeignet sei, als der feurige Weg, Aufschluss über die Rolle der einzelnen Bestandtheile bei der Bildung des Ultramarinblaus überhaupt zu geben.

Das auf dem nassen Wege hergestellte Blau kann sich niemals weder an Tiefe, noch an Feuer, noch an Farbenfülle mit dem auf feurigem Wege durch Rösten erhaltenen messen, insbesondere auch nicht in der gleichmässigen Beschaffenheit. Unter günstigen Umständen erhält man jedoch ein dem käuflichen Ultramarin recht nahe kommendes Produkt, dessen volles, sattes und dunkles Blau Jedermann sofort als gewöhnliches Ultramarin ansprechen wird.

---

[1]) Ultramarinmutter bezeichnet, wie in den früheren Mittheilungen des Verfassers, die geglühte Mischung aus Kaolin, Soda und Schwefel, wie sie zu Ultramarin gebraucht wird.

Unter günstigen Umständen, das heisst, wenn die sehr mannigfachen Bedingungen, von denen die Entstehung des Blau auf nassem Wege abhängt, sich in gleichmässiger Erfüllung zusammenfinden. Diese Bedingungen sind aber einerseits zahlreich und mannigfach, andererseits in so enge schwer einzuhaltende Grenzen eingeschränkt, dass schon geringe Ueberschreitungen hinreichen, den Erfolg theilweise oder ganz in Frage zu stellen. Die Versuche der Art gehören in der That unter diejenigen, welche die Geduld und Ausdauer des Experimentirenden in hohem Grade herausfordern; denn die Substanz, aus welcher das Blau hervorgeht, zeigt in Bezug auf die entscheidenden Momente einen Grad von Empfindlichkeit, der oft genug der peinlichsten Sorgfalt und Umsicht spottet; sie geht so weit, dass es kaum je gelingt, von zwei Hälften ein und derselben Mischung bei nach aller Voraussicht ganz gleichem Verfahren, ein gleiches Produkt zu erhalten. Und doch ist der Weg zur Darstellung von Ultramarinblau auf nassem Wege ein ausserordentlich einfacher. Eine Mischung aus Thon, Soda und Schwefel, ganz so wie zum gewöhnlichen Ultramarin, wird unter Abhaltung der Luft eine Zeit lang in Rothgluth behandelt; die so erhaltene bekannte braune, schwach zusammenhängende, leicht zerreibliche, hygroskopische Ultramarinmutter wird mit Wasser angemacht und einige Zeit stehen gelassen. Das Wasser nimmt aus dem Glühprodukt Natriumpolysulfuret auf und bildet damit die für die Entwicklung des Blau wirksame Lösung. Man darf daher, um diese Lösung nicht zu sehr zu verdünnen, nur so viel Wasser zusetzen, dass eine breiige Masse entsteht. Besser übergiesst man die Ultramarinmutter mit starker Lösung von Natriumschwefelleber[1]) im Ueberschuss. — In beiden Fällen färbt sich die Ultramarinmutter sogleich, mit der einen oder anderen Flüssigkeit übergossen, dunkelgrasgrün bis russischgrün. Nach längerem oder kürzerem Stehen und Auswaschen mit Wasser bleibt ein pulveriger Rückstand, dessen Beschaffenheit je nach dem Gang

[1]) Durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen kohlensaurem Natron und Schwefel erhalten.

der Operation verschieden ausfällt. War der Verlauf ein allseitig günstiger, so erscheint dieser Rückstand — sobald beim Waschen die gelbe Lauge beseitigt ist — sogleich und schon in der Flüssigkeit blau. Bei weniger günstigem Verlauf erscheint der Rückstand schwarzgrau oder schwarz, geht aber schon während des Trocknens[1]) in tiefes Blau über. Bei mangelhafter Vorbehandlung ist der Rückstand heller, nach dem Trocknen mittel- bis hellgrau, zuweilen auch von der Farbe der Gartenerde, des Cacao, seltener rothbraun. Auch bei diesen Produkten von grauer Farbe, bei denen das blosse Auge zunächst kein Blau wahrnimmt, sieht man es in der Regel nach einigen Stunden mehr oder weniger deutlich in Gestalt von blauen Fleckchen auf der grauen Masse auftreten. Unter dem Mikroskop sieht man dann entweder blaue Körner zwischen den grauen, oder fast jedes graue Körnchen an einzelnen Stellen und Ecken schön blau angelaufen. Die braunen Rückstände und die gelbgrauen zeigen weder mit dem blossen Auge, noch mit dem Mikroskop geprüft, eine Spur von Blau.

Wie bereits bemerkt, hängen solche verschieden und von einander stark abweichende Ergebnisse von der ungleichen Erfüllung der zur Entwicklung von Blau günstigen Bedingungen ab. Die Ermittelung dieser Bedingungen war die nächst zu lösende Aufgabe. Sie sind hauptsächlich: Beschaffenheit und Zustand des angewendeten Thons; Temperatur beim Glühen des Ultramaringemisches; Zeitdauer ihrer Einwirkung; Zustand der Aufgeschlossenheit des Thonerdesilicats im Glühprodukt, sonstige Aenderungen in seinem chemischen Bestande; endlich Dichte oder Lockerheit desselben.

In Bezug auf die geschilderte Unsicherheit im Erfolg ist nicht zu vergessen, dass die Ultramarinmutter zum Rösten auf Blau beim Arbeiten im Kleinen, in Porzellantiegeln etc. ebenfalls recht ungleiche Produkte liefert, wenn auch nicht in einem so ausgedehnten Maasse.

---

[1]) Das Blau aus Ultramarinmutter mit Kaolin ist im Trocknen beständig; nicht so das aus anderen Präparaten, aus Thon- und Kieselerde (s. weiter unten).

Die erste und wichtigste Voraussetzung zum Gelingen des Blau auf nassem Wege ist die, dass beim Glühen der Ultramarinmischung der Kaolin wirklich zur Aufschliessung kommt. Ist das gewonnene Glühprodukt nicht aufschliessbar in Säure, so ist es weder auf dem nassen noch feurigen Wege fähig Blau zu bilden; ist es aufschliessbar, so giebt es jederzeit Blau durch Rösten, aber keineswegs nothwendig auch Blau auf nassem Wege. Es können also im Glühprozess Ultramarinmuttern erfolgen, die auf beiden Wegen Blau liefern; aber auch solche, die es durch Rösten, nicht aber zugleich auf nassen Wege thun. Die Temperaturgrade zur Aufschliessung des Thonsilicates, diejenigen, bei denen die Befähigung des Glühproduktes zu Blau auf dem nassen Wege eintritt, die Temperatur endlich wo diese letztere zerstört wird, liegen von nur kleinen Intervallen getrennt, einander allzu nahe.

Zwischen den beiden Temperaturgrenzen, der zur Aufschliessung unerlässlichen und der das Gelingen unmöglich machenden, hat sich der Experimentirende auf einer so schmalen Bahn zu bewegen, dass ein Ueberschreiten nach links oder rechts kaum vermeidlich ist. Mit zu hohem Hitzgrad ist, trotz der Aufschliessbarkeit des Präparates, das Misslingen sicher; bei unvollkommener, nur theilweise eingetretener, noch nicht bis in's Innere der Körner vorgeschrittener Aufschliessung wird auf nassem Wege immer noch ein, wenn auch weniger lebhaftes, Blau erhalten.

Dass eine Ultramarinmischung allemal verloren ist, sobald sie in Fluss kommt beim Glühen, bedarf kaum der Erwähnung. Aber auch das Sintern ist ein Feind, mit dem man bei zu hoher Temperatur sofort handgemein wird. Man kann so gut wie sicher sein, dass ein Glühprodukt, welches sich beim Zerreiben in dem Mörser irgend sandig anfühlt, beim nassen Wege versagt; eine richtig geglühte Ultramarinmutter sollte sich beim Zerreiben im Mörser nur weich und sammtartig sanft anfühlen.

Denn die zweite wesentliche Vorbedingung zum Gelingen des Blau auf nassem Wege ist ein hochgehender Grad von Lockerheit, Durchdringlichkeit und Offenheit des molecularen

Gefüges. Der Werth der Aufschliessung ist nämlich nicht nur vom chemischen, sondern mindestens ebenso sehr vom mechanischen Gesichtspunkte aus aufzufassen. Das Eintreten von Alkali in das Silicat vermittelt anfangs jenen entscheidenden Grad von mechanischer Zugänglichkeit, darüber hinausgehende Temperaturgrade vermindern sie alsbald wieder in Folge der grossen Neigung der so alkalireichen Mischung, zu sintern.

Im Verlaufe des Glühens ändert die hellgelbe, durch das beigemengte Kohlenpulver graue Mischung zu Ultramarin alsbald mit der Bildung von Natriumpolysulfuret und der Aufschliessung des Thonerdesilicats die Farbe: sie geht zuerst in dunkleres Gelb, dann in Zimmtbraun, dann in Roth über. Im Allgemeinen ist die helle Farbe das Merkmal des unzureichenden, die braune Farbe des richtigen, die rothe Farbe die des übertriebenen Glühgrades. So giebt die Färbung des Glühproduktes schon einigermaassen Anhalt zur Beurtheilung des zu gewärtigenden Erfolges im Voraus. Es können Proben äusserlich an der Tiegelwand schon merklich roth aussehen und geben noch Blau; umgekehrt können Proben schon ziemlich die richtige neutrale Färbung von Braun zeigen und liefern dennoch kein Blau. Die Farbe des Glühproduktes und seine Gare für Bläuung auf nassem Wege decken sich demnach nur beiläufig nicht genau.

Der Punkt der Gare ist nämlich nicht schlechtweg von dem Eintreten und Erhalten des richtigen Temperaturgrades abhängig, sondern auch von der Zeitdauer, während welcher dieser richtige Hitzgrad wirkt. Denn er tritt ja nicht gleichzeitig für alle Theile der Mischung ein, sondern muss allmählich von Aussen in's Innere vordringen. Diese Wahrheit spiegelt sich schon in dem Umstande, dass die Glühproben nur ausnahmsweise ganz gleiche Färbung, vielmehr in den meisten Fällen ungleiche Färbung zeigen. Durch das nur langsame Vorschreiten der Hitze in die Mitte des Tiegels kann es kommen, dass der Kern des erhaltenen Kuchens erst zur Gare gelangt, nachdem seine Aussenschichte schon mehr oder weniger überhitzt ist; oder er bleibt ungar, während der äussere Theil gerade erst den richtigen Hitzgrad

erreicht hat. Nur wenn dieser voll und ohne Ueberschreitung hinreichend lange erhalten wird, ist ein gleichmässiges Produkt zu erwarten. Die Nothwendigkeit der Dauer des richtigen Glühgrades, die Zeitfrage also, liegt schon — und zwar ganz abgesehen von dem Blau auf nassem Wege — in der Natur der Aufschliessung selbst.

Das Thonerdesilicat verharrt während der ganzen Procedur im festen Zustande. Das Alkali muss daher, wenn eine Aufschliessung erfolgen soll, in die Partikeln des Thons auf dem Wege der Cementation eindringen, was nur in allmählichem Vorschreiten von Schichte zu Schichte, von Molekül zu Molekül möglich ist. Dazu gehört immerhin Zeit, namentlich aber Zeit bei den mässigen Temperaturgraden, bei denen, wie im vorliegenden Falle, die Gare zur Bildung von Blau auf nassem Wege noch unzerstört bleibt.

Im Falle man die Glühprodukte aus den Ingredienzien des Ultramarin, wie oben empfohlen, mit Lösung von Natriumschwefelleber anstatt Wasser behandelt, ist auf die passende Beschaffenheit derselben Rücksicht zu nehmen. Sowohl die Natriumschwefelleber, als auch deren Lösung ist frisch zu bereiten; nicht nur länger aufbewahrt, sondern auch zum zweiten Male und öfter zu Ultramarin auf nassem Wege gebraucht, verlieren sie rasch ihre Wirksamkeit.

Ausser den genannten Bedingungen des Gelingens und Misslingens mögen, wie ich aus der grossen Unsicherheit des Erfolgs bei möglichster Vorsicht schliesse, noch anderweitige ihren Einfluss geltend machen, die mir nicht gelungen ist, bestimmt nachzuweisen.

Jene, bei übertriebenem Glühen erhaltenen rothen Glühprodukte sind anfangs von unscheinbarem violettem Ton, gehen dann mehr und mehr in einen lebhaften über und nehmen zuletzt eine ausgezeichnet schöne, pompejanisch rothe, in's Purpurne stechende Schattirung an. Solche Proben geben nach dem Auswaschen keinen weissen Ultramarin; sie hinterlassen vielmehr einen gelben bis braungelben Rückstand, dessen einzelne Körnchen unter dem Mikroskop durchsichtig gelb erscheinen, ganz wie das mit Schwefelnatrium gefärbte Glas. Offenbar ist in diesem Falle mit dem zu hohen Hitz-

grade Schwefelnatrium vom Silicat gebunden, bez. das Alkali des Silicats in Schwefelmetall verwandelt worden.

Die nicht gelungenen grauen Produkte, in denen nach dem Auswaschen ebensowenig, wie in den gelben oder braungelben, weder mit blossem Auge, noch im Mikroskop Blau wahrzunehmen ist, zeigen unter verschiedenen Umständen ein sehr verschiedenes Ansehen. Im trocknen Zustande erscheinen sie dem blossen Auge grau, unter dem Mikroskop weiss mit dunklen Einschlüssen. Mit Wasser oder besser mit Glycerin befeuchtet (durch Wegfallen des von der Oberfläche der Partikeln reflectirten Lichtes) dunkler, unter dem Mikroskop nicht homogen, sondern mit zahlreichen schwarzen Punkten durchsetzt. Zuweilen findet man statt der Punkte schwarze, etwas unregelmässige Linien in Gestalt von schmalen, zusammengefalteten Plättchen. Diese schwarzen Punkte oder Linien werden von heisser Lösung von Cyankalium mit dem etwa anhaftenden Schwefeleisen nicht entfernt.

Alle Glühprodukte nach Art der Ultramarinmutter sind nach dem Auswaschen unter dem Mikroskop betrachtet, im rein durchfallenden Lichte in der Regel völlig opak, also im Bilde schwarz. Zuweilen findet man an den einzelnen Partikeln theilweise durchsichtige, theilweise opake Stellen. Im auffallenden Lichte (wenn man das durchfallende gänzlich abschützt) erscheinen sie dann unter ganz verschiedenem Ansehen, die Farbe weiss oder graulich und gelblich, weil man sie dann lediglich in dem von ihnen reflectirten Lichte sieht. — Dieses Verhalten gegen das Licht nach beiden Richtungen gilt für den gewöhnlichen weissen Ultramarin in gleicher Weise. Auch die Schwefelblumen verhalten sich so; sie sind im reflectirten Lichte gelb, im durchfallenden opak, während Stangenschwefel in letzterem gelb und durchsichtig erscheint.

Ein weiterer störender Umstand, mit dem man fortwährend bei Versuchen, wie die in Rede stehenden, zu thun hat, ist das Auftreten von Schwefeleisen. Wenn man auch mit reinem kohlensaurem Natrium arbeitet, so ist doch der Kaolin kaum je frei von Eisen, ebensowenig ist es der

Schwefel. Schwefelblumen geben an verdünnte Chlorwasserstoffsäure, wenn damit digerirt, stets sehr nachweisbare Mengen von Eisen ab; aber es wird auch bei wiederholter Behandlung nie vollständig ausgezogen. Denn ein Theil Eisen ist in den Partikeln des Schwefels eingeschlossen und so für die Säure unzugänglich. Beim Auswaschen der Ultramarinmutter, namentlich mit heissem Wasser, erscheint das Schwefeleisen zum Theil in Verbindung mit Schwefelnatrium in der bekannten flaschen-grünen Farbe der Lösung, theils als schwarzer — unter dem Mikroskop oft als schöne metallglänzende Kryställchen erscheinender — Niederschlag. Schwarze Körper wie Schwefeleisen geben mit weissen oder sehr hellfarbigen Substanzen gemischt leicht eine Art blauen Farbenton. So z. B. wenn man einen schwarzen Körper durch eine Flüssigkeitsschicht mit milchig gefälltem Schwefel betrachtet. Hat man doch seiner Zeit das Ultramarinblau auf feurigem Wege aus diesem optischen Phänomen erklären wollen: schwarzes Schwefelaluminium im farblosen pulverigen Silicat. Schwefelaluminium ist in Ultramarinmutter unmöglich, abgesehen davon, dass es nicht schwarz ist. Schwefeleisen ist zwar vorhanden, hat aber mit der blauen Farbe nichts zu thun, denn das Blau auf nassem Wege wird durch Digestion mit Lösung von Cyankalium keineswegs entfärbt, so wenig wie der gewöhnliche Ultramarin. Dagegen kann man öfter beobachten, dass Proben von Ultramarinmutter zu Blau auf nassem Wege zunächst einen schwarzgrauen Rückstand hinterlassen, der sich im Trocknen unter Aufhellen der Farbe zusehends bläut. Das Blau ist dabei durch Schwefeleisen verdeckt; indem es sich an der Luft oxydirt, wird das Blau blosgelegt. Solche Präparate lassen sich mit Cyankalium sehr gut zu zwar hellen, aber auch viel klareren Tönen reinigen.

Als Rohmaterial für die Studien, deren Ergebnisse im Vorstehenden theilweise mitgetheilt worden, diente geschlämmter Kaolin von der Porzellanfabrik Fürstenberg an der Weser[1]), der in nichts irgend Wesentlichem von der gewöhn-

[1]) Fundort bei Halle.

lichen Beschaffenheit und dem chemischen Bestande dieser Fossilien abweicht; er enthielt in 100 Theilen:

Kieselerde	Thonerde [1]	Wasser	Kali	Kalk
46,83	40,25	12,60	0,37	Spur = 100,05

Diese Zahlen entsprechen dem Atomverhältniss:

$$2\,SiO_2 : 1{,}997\,Al_2O_3 : 1{,}79\,H_2O.$$

Als Ultramarinmischung ist die auch in früheren Mittheilungen gebrauchte von Gentele beibehalten, nämlich:

Geschlämmter Kaolin	Kohlensaures Natron [2]	Schwefelblumen
100	100	60 Thle.

Es hat sich jedoch zweckmässig erwiesen, den Schwefelzusatz zu erhöhen und gleiche Theile der drei Bestandtheile zu nehmen.

Zur Umwandlung der Mischung in Ultramarinmutter bediente man sich zunächst der Porzellantiegel und eines Argandbrenners nach Muencke. Grössere Tiegel geben schon ihres Umfanges wegen viel zu ungleiche Erhitzung; man gab daher den kleineren, 15—20 Grm. Mischung fassend, den Vorzug. Die Mischung wurde jederzeit fest in den Tiegel eingedrückt und mit einer zusammengedrückten Schicht Kohlenpulver von 5—6 Mm. Stärke, dann mit dem Porzellandeckel bedeckt. Während des Glühens ist nichts bemerklich als eine unbedeutende kaum wahrnehmbare und rasch verschwindende Schwefelflamme. Nach dem Erkalten und Abschütten der Kohlendecke findet man das Glühprodukt als zusammenhängenden Kuchen von der Form des Tiegels; mit einem weichen Pinsel lässt er sich rein und nett von den wenigen anhaftenden Kohlentheilchen befreien. Man glühte so bei verschiedenen Höhen, verschiedener Luftspeisung der Flammen, sowie bei verschiedener Stellung des Tiegels in der letzteren, um an der Hand der Erfahrung die geeignetste Behandlung kennen zu lernen. Aber es zeigte sich, dass man nicht blos bei verschiedenen Stellungen, sondern auch bei so weit thunlich gleicher Stellung

[1]) Mit einer Spur von Eisen.

[2]) Wasserfrei.

von Flamme und Tiegel, Resultate von ungleicher, oft auffallend abweichender Beschaffenheit erhielt.[1])

Die grosse Unsicherheit in Bezug auf die Temperatur der freien Flamme, — schon die Schwankungen des Gasdrucks wie sie im Verlaufe des Tages stattfinden, spiegelt sich deutlich im Produkte ab — führte auf den Gedanken, Versuche mit dem bei der Analyse organischer Verbindungen gebräuchlichen Ofen für Glasröhren mit Gasfeuer zu machen. Die Versuche mit der Mischung nach Gentele in Glasröhren in diesem Ofen scheiterten a limine an der Unmöglichkeit, die Temperatur, auch bei höchstem Stande der Gasflamme, auf den erforderlichen Grad zu bringen. Die Glühprodukte erschienen allerdings sehr gleichmässig in der Farbe, aber sie kamen immer nur nach dem Erkalten gelb, höchstens lehmfarben, also ungar, auch nach 2—3 Stunden langer Dauer der Operation. Der überschüssige Schwefel, der beim Glühen im Schmelztiegel fast unmerklich verbrennt, sublimirt im Rohr in ganzen Krusten. Wenn sich beim Erkalten der Schwefeldampf rückwärts im Glühprodukt niederschlägt, so bildet er einen lackartigen Ueberzug und macht es damit unbrauchbar.

Die Schwierigkeit, ein zur Umwandlung in Blau auf nassem Wege geeignetes Glühprodukt zu erzielen, liegt, wie bereits dargelegt, vor allen Dingen in dem Umstande, dass der Temperaturgrad zur Aufschliessung des Thonerdesilikats und der zur Bildung von Blau erforderliche, nur von einem sehr kleinen Temperaturintervall getrennt sind. Der Gedanke lag nahe, die beiden Processe zu trennen, d. h. den Kaolin erst für sich aufzuschliessen und dann aus dem aufgeschlossenen Kaolin Ultramarinmutter zum Bläuen auf nassem Wege herzustellen. Die an dieses Verfahren geknüpften Erwartungen erfüllten sich jedoch im Ganzen nicht befriedigend.

Kaolin mit drei Theilen kohlensaurem Natrium in einem

---

[1]) Am vortheilhaftesten beim Glühen im Porzellantiegel ergab sich eine Stellung der Flamme, wobei der Tiegel sich etwas mit Russ beschlägt und die Flamme mit schwach leuchtender Spitze brennt.

hessischen Tiegel aufgeschlossen, zur Ultramarinmutter benutzt, liefert zwar ein in Säure vollständig lösliches, aber auffallend festes, zähes, steiniges und sehr schwer zu pulverndes Produkt. Unmittelbar, wie es gewonnen wird, selbst in staubfeines Pulver zerrieben und gesiebt, ist es der Bildung von Blau auf nassem Wege in der beschriebenen Weise ganz und gar unfähig.

Von der Annahme ausgehend, dass der aufgeschlossene Kaolin, mit soviel Schwefel vermischt, als seinem Natrongehalt entspricht, in der Hauptsache gleichwerthig sei mit rohem Kaolin, dem Schwefel und Natrium beigegeben, verfuhr man demgemäss. Der aufgeschlossene Kaolin enthielt im Ganzen 47 Proc. Natron (= 80 Proc. Carbonat), welche nach Gentele das 0,6fache oder 48 Proc. Schwefel verlangen. In beiden Fällen entsteht in der Glühhitze Schwefelnatrium, nur beim aufgeschlossenen Kaolin eher zum Vortheil weit mehr, nämlich das $2^2/_3$fache. Allein weder bei hoher noch bei niederer Temperatur, weder bei längerer noch kürzerer Dauer der Erhitzung war durch Behandlung mit Lösung von Schwefelleber und darauf folgendem Auswaschen eine Spur von Blau zu erhalten.

Anders, wenn auch nicht nach Wunsch befriedigend, gestalten sich die Dinge, wenn man den aufgeschlossenen Kaolin vor der Anwendung von dem überschüssigen Carbonat befreit. Er verhält sich einigermassen hydraulisch, ist sehr geneigt, bei unvorsichtigem Einbringen in das Wasser sich zu ziemlich compacten Klumpen zusammenzuballen. Diese, ebenso Stücke von nur gröblich zerschlagenem Material, widerstehen dem völligen Auswaschen dann sehr lange. Dagegen kommt man verhältnissmässig leicht zum Ziel, wenn man das staubfein gepulverte Material in einen grossen Ueberschuss von Wasser einlaufen lässt unter stetem Umrühren. Man befördert die Auflösung des überschüssigen kohlensauren Natriums durch Wärme und erneuert das Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Der so ausgewaschene, bei 100° getrocknete Kaolin giebt beim Glühen Wasser ab; der Glührückstand gab 35,80 Proc. Kieselerde und 30,25 Proc. Thonerde, entsprechend dem

Atomverhältniss 2,03:1, also wie vor der Aufschliessung; der Rest = 32,95 Proc. ist Natron.

In derselben Weise behandelt, wie den blos geschlemmten nicht aufgeschlossenen Kaolin — also mit kohlensaurem Natrium[1]) und Schwefel gemischt und geglüht —, erhält man durch Uebergiessen des Glühproduktes mit Wasser oder Lösung von Natriumschwefelleber ähnliche Resultate wie bei jenem, aber bessere nicht. Denn die erwartete grössere Sicherheit und Zuverlässigkeit der Operation in Bezug auf das Ergebniss erfüllten sich nicht. Man erhielt nach dem Auswaschen der Natriumschwefelleber Rückstände von sehr verschiedenem Ansehen, je nachdem man den passenden Temperaturgrad beim Glühen der Ultramarinmutter mehr oder weniger getroffen; in der Regel gut mittelblau und in beiden Fällen anscheinend homogen; bei weniger günstigem Gang ebenso lichtblau. In beiden Fällen erscheint das Produkt im Mikroskop schon bei mässiger Vergrösserung als Gemenge von hellen farblosen und tiefblauen Körnern. Ist das Glühprodukt mehr grobkörnig ausgefallen, so unterscheidet schon das blosse Auge jene beiden Arten Körner deutlich im Gemenge. Im Ganzen hat sich die vorläufige Aufschliessung des Kaolin nicht eben als Fortschritt bewährt, man erhält mit dem unaufgeschlossenen Kaolin viel leichter Blau von tief dunkelblauen Tönen, also weniger gemischt mit ungefärbten Theilen.

Anstatt den aufgeschlossenen Kaolin unmittelbar auszuwaschen, kann man auch den Ueberschuss des Natriumcarbonats vorher mit Chlorwasserstoffsäure neutralisiren, bis eben kein Aufbrausen mehr erfolgt. Das Auswaschen geht dann bedeutend leichter. Das Produkt ist, ohne wesentliche Abweichungen in seinem chemischen Bestande von etwas anderem Ansehen, namentlich im nassen Zustande von dem eines aufgequollenen Niederschlags; getrocknet ist es ein leichter subtiler Staub. Es ist zur Annahme der blauen Farbe auf nassem Wege geeigneter, aber im Erfolg nicht

---

[1]) Das bereits im Aufschliessungsprodukt enthaltene Natrium in Anrechnung gebracht.

gerade sicherer als der direct mit Wasser ausgewaschene Kaolin. Die Farben kommen reiner, aber ebenfalls als hellblaue und mittelblaue Gemenge aus gefärbten und ungefärbten Theilchen. Auch durch länger dauerndes Glühen liess sich die Farbe nicht vertiefen. Eine Probe mit je dem halben Gewicht Natriumcarbonat und entsprechendem Zusatz von Schwefel, über dem Brenner von Muencke mit eben noch etwas leuchtender Spitze 30 Minuten lang erhitzt, gab ein schönes volles mittelblau. Als man dieselbe Mischung, um den angemessenen Hitzgrad auch auf die inneren Theile der Mischung im Tiegel vordringen zu lassen, derselben Flamme bei gleicher Einstellung nun 1 Stunde und $1^1/_2$ Stunden aussetzte, war alle Fähigkeit der Färbung auf nassem Wege verschwunden.

Wiederum verschiedene Erscheinungen traten ein, als man den aufgeschlossenen Kaolin ganz in Chlorwasserstoffsäure löste und aus der Lösung mit Ammoniak fällte. Der Niederschlag ist gallertartig, voluminös, nach dem Auswaschen und Trocknen stark schwindend. Das Atomverhältniss der beiden Hauptbestandtheile des Niederschlages ist immer noch wie im natürlichen Kaolin (in vier Analysen wurde auf 1 At. Al_2O_3 gefunden nach einander 1,94—1,97—1,91—1,93 At. SiO_2), allein er enthält bei 100° getrocknet, neben Natron noch Ammoniak, welches beim Erhitzen mit dem gebundenen Wasser reichlich abgeht. — Nach Gentele's Vorschrift mit kohlensaurem Natrium und Schwefel erhitzt, dann wie angegeben mit Lösung von Schwefelleber übergossen und längere Zeit stehen gelassen, erhält man beim Auswaschen meist hell- bis dunkelgraue Produkte, die weder im Mikroskop noch mit blossem Auge irgend Blau enthalten. Nur bei sehr günstigem Ausfall des Erhitzens mit Schwefelleber finden sich schwach und mattblaue Körner beigemengt. Das Verhalten des gelösten und wieder gefällten Kaolin zeigt schon viel Aehnlichkeit mit dem des folgenden Präparates, nämlich des Produktes der Fällung von Wasserglas mit Alaun.

Der für die vorliegenden Zwecke benutzte Niederschlag war mittelst käuflichen Wasserglases erzeugt; es enthielt

68 Proc. Wasser und 32 Proc. Natronsilicat, das letztere bestand aus 3 At. SiO_2 auf 1 At. NaO nach zwei übereinstimmenden Analysen:

	Gefunden.		Berechnet.
Kieselerde	23,68	24,08	23,88
Natron	7,95	8,08	8,01

Je 3 At. dieses Natronsilicates bedürfen zur Umsetzung 1 At. der schwefelsauren Thonerde des Alauns, so dass schwefelsaures Natrium entsteht und ein Niederschlag, welcher auf 11 At. SiO_2 1 At. Al_2O_3 enthält. Er bestand nach der Analyse in der That aus:

		Kieselerde	Thonerde	Wasser, geb.
	pCt.	69,03	10,83	20,14
Gefordert sind:	„	68,85	10,66	20,49

Wird dieser gallertartige, nach dem Trocknen sehr lose und zertheilte Niederschlag nach dem zu Blau auf nassem Wege gegebenen Verfahren behandelt — also zuerst mit Schwefelleber geglüht, dann mit Lösung derselben übergossen und längere Zeit stehen gelassen —, so erhält man ein Produkt, welches beim Auswaschen schon unter dem gelben Waschwasser tiefblau am Boden liegt, aber mit fortgesetzter Entfernung der Schwefelleber durch Waschen sichtlich bleicht und im Trocknen an der Luft gänzlich die Farbe verliert. Sehr rasch gewaschen und mit dem Rest des abgegossenen Waschwassers in ein Glasrohr eingeschmolzen. hält sich das Blau, soweit es beim Verschluss noch vorhanden war. Auch im günstigsten Fall erhielt man ohne Abschluss der Luft nur äusserst helle Töne des getrockneten Präparates.

Man sieht aus den Versuchen mit den letzteren Präparaten, zunächst den mit aufgeschlossenem, mit oder ohne Säure ausgewaschenem Kaolin, dass bei gleicher chemischer Zusammensetzung — abgesehen von Glühtemperatur, Dauer des Glühens etc. — die physikalische Beschaffenheit (Dichte, Lockerheit), ein Wort mitspricht; ebenso das Verhalten im Feuer an sich, vor der Einwirkung des Schwefelnatriums.

Bei dem Präparat aus Wasserglas durch Fällung mit Alaun hat die starke Verschiebung im Atomverhältniss der Kieselerde und Thonerde (von 2:1 auf 11:1) die Möglichkeit der Bildung von Blau noch nicht aufgehoben; dagegen ist der Widerstand des Blau gegen die Luft gebrochen.

Während mit dem vorläufigen Aufschliessen des Kaolins für sich eine Schwierigkeit gehoben war, ist damit eine neue hinzugekommen. Wie aus den mitgetheilten Beobachtungen hervorgeht, ist dies aller Wahrscheinlichkeit nach der physikalische Zustand der Theilchen des gewaschenen, aufgeschlossenen Kaolins. Sie sind nämlich, ganz wie vor dem Auswaschen, sehr dicht, sehr geschlossen, fest und steinig, so dass trotz des feinen Pulverns die im Glühen entstehende Schwefelleber nur schwierig und langsam in das Innere vordringt. Der vor dem Auswaschen mit Chlorwasserstoff gesättigte, aufgeschlossene Kaolin hat im Gegensatz zu dem unmittelbar mit Wasser ausgewaschenen den Vorzug, dass er ein ungemein weiches, zartes, höchst zertheiltes, im Mörser mit dem Pistill sich sanft anfühlendes Pulver darstellt. Dieser Vortheil wird indessen von dem Umstande wieder grossentheils aufgehoben, dass der saturirte Kaolin nach dem Verluste seines gebundenen Wassers in der Glühhitze alsbald in einen dichten, schweren und unvollkommen aufschliessbaren Zustand übergeht. Diese Abgabe von Wasser findet aber schon weit früher statt, als eine Wirkung der Natriumschwefelleber Platz greifen kann.

Der aus seiner Auflösung in Chlorwasserstoffsäure gefällte Kaolin, sowie der Niederschlag aus Wasserglas mit Alaun bieten sich der Bildung der blauen Farbe zwar willig, vermögen sie aber nicht unter Concurrenz von Wasser und Luftzutritt festzuhalten, offenbar im Zusammenhang mit dem Mangel an feuerbeständigem Alkali.

Aus den im Vorstehenden vorgetragenen Beobachtungen — und nur solche sind zunächst in Betracht zu ziehen — ergeben sich die folgenden Thatsachen:

Das durch Rösten der Ultramarinmutter entstehende Blau kann auch auf nassem Wege erhalten werden.

Zu dem Zwecke muss das Thonerdesilicat mit kohlensaurem Natrium und Schwefel (bez. mit vorher geschmolzener Natriumschwefelleber) auf einen bestimmten Grad erhitzt, und das Glühprodukt dann einige Zeit mit einer Lösung von Natriumschwefelleber digerirt werden.

Kaolin, aufgeschlossen oder nicht, sowie ähnliche Thonerdesilicate direct mit einer Lösung von Natriumschwefelleber übergossen, verhalten sich indifferent und geben selbst nach Monaten kein Blau.

Nachdem diese Punkte festgestellt sind, ist demnächst die Frage zu erörtern, ob und inwieweit die einzelnen näheren Bestandtheile des Kaolin etwa zur Bildung von Ultramarinblau befähigt sind.

Braunschweig, im August 1885.

Ueber das Verhalten von seleniger zu schwefliger Säure;

von

Hans Schulze.

Die Reduction der selenigen Säure zu Selen durch schweflige Säure vollzieht sich gemäss allgemein verbreiteter Ansicht nur bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure. Diese Meinung scheint zuerst von H. Rose ausgesprochen worden zu sein, und zwar lautet der betreffende Passus[1]):

> „Das beste Fällungsmittel des Selens, wenn es als selenige Säure aufgelöst ist, ist die schweflige Säure. Bei dieser Fällung ist indessen zu bemerken, dass in einer Lösung von reiner seleniger Säure durch schweflige Säure gar kein Selen reducirt wird, auch nicht beim Erhitzen. Erst nach dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure beginnt die Reduction durch schweflige Säure."

---

[1]) Rose, Pogg. Ann. 113, S. 472.

Angesichts dessen war es mir eine sehr auffällige Beobachtung, als ich gelegentlich bei der Vermischung rein wässriger Lösung von seleniger und von schwefliger Säure bemerkte, dass die Flüssigkeit eine rothe Farbe annahm, sich mehr und mehr und endlich bis zur Undurchsichtigkeit verdunkelte, und dass sich schliesslich eine reichliche Menge von Selen als rother Niederschlag abschied. Es gelang mir nicht ohne Weiteres, die Reaction wiederholt hervorzurufen. Die Mischung beider Lösungen blieb meistens anscheinend unverändert; bei einigen Versuchen färbte sie sich mehr oder weniger satt gelb, wohl auch rothgelb bis gelbroth, ohne dass ich indess vermocht hätte, die Reaction in der beim ersten Male beobachteten charakteristischen Weise hervorzurufen.

Da zu all' diesen Versuchen dieselben Lösungen dienten, so konnte die Ursache der auffälligen Verschiedenheiten im Verhalten der Mischungen nur in den wechselnden Mengenverhältnissen gesucht werden, in denen schweflige Säure und selenige Säure zufälliger Weise zusammentrafen.

Für eine weitere Verfolgung der Reaction war es nothwendig, Lösungen von bekanntem Gehalte zu verwenden, um durch eine Reihe höchst einfacher aber systematisch durchgeführter Versuche zu erfahren, in welchem Sinne das Quantitätsverhältniss zwischen seleniger und schwefliger Säure die Reduction beeinflusst und bedingt.

Die Lösung der ersteren enthielt im Cubikcentimeter . . . . . . 0,040 Grm. SeO_2 (1 Grm. in 25 Ccm.)

und

die Lösung der schwefligen Säure im Cubikcentimeter . . . . . . 0,047 Grm. SO_2

Bei Anwendung wechselnder Quantitäten dieser Lösungen wurden folgende Resultate gewonnen:

SO_2-Lösg. Ccm.	SeO_2-Lösg. Ccm.	Verhalten der Mischungen (im Probircylinder).
10	0,1	Keine Veränderung } nach 24 Stunden noch ganz unverändert.
10	1	Keine Veränderung
10	2	Spuren von Gelbfärbung
10	3	Spuren von Gelbfärbung; nach 24 Stunden zeigt die Mischung grüne Fluorescenz, die von höchst geringen M enegn fein vertheilten Selens herrührt.
10	4	Schwache Gelbfärbung; nach 24 Stunden Abscheidung von wenig Selen am Boden und an den Wandungen, letztere in Form eines zarten spiegelnden Häutchens bedeckend.
10	5	Gelbfärbung; binnen 30 Minuten Abscheidung fein vertheilten Selens, welches der Flüssigkeit grüne Fluorescenz ertheilt; nach 24 Stunden ähnliche Erscheinungen wie bei 10 : 4, nur stärker auftretend.
10	7	Die Mischung nimmt eine rothgelbe Färbung an; nach 24 Stunden haben sich blutroth durchsichtige Selenhäute an den Wandungen abgelagert.
10	10	Die Mischung färbt sich in raschen Uebergängen gelb, rothgelb, gelbroth, columbinroth, blutroth, und wird binnen 2 Minuten trübe und undurchsichtig; nach 24 Stunden hat sich in der wieder gelbroth gewordenen Flüssigkeit eine reichliche Menge Selen abgeschieden. Die filtrirte Lösung giebt beim Erhitzen mit Salzsäure und schwefliger Säure noch eine leichte Selenfällung.
8	10	Tiefrothe Färbung der Lösung; nach 24 Stunden wie 10 : 7.
4	10	Rothgelbe Färbung der Lösung; nach 24 Stunden etwa wie 10 : 7, nur etwas schwächer.
2	10	Spuren von Gelbfärbung; weiteres Verhalten etwa wie 10 : 3.
1	10	Anfangs keine Veränderung; nach 24 Stunden leichte röthliche Trübung.

Die in der Tabelle niedergelegten Beobachtungen bestätigen zunächst, dass schweflige Säure in der That auch bei Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure Selendioxyd zu reduciren vermag. Sie lehren ferner, dass es dabei keineswegs gleichgiltig ist, in welchem Mengenverhältniss beide Stoffe zusammentreffen, dass vielmehr ein gewisses Verhältniss existirt, bei dessen Einhaltung der Reductionsprocess

sich fast oder ganz vollständig vollzieht, während bei jeder Abweichung noch der einen oder der anderen Seite, d. h. bei einem Vorwalten der einen oder der anderen Verbindung die Reduction unvollständig ist oder ganz ausbleibt. Endlich machen es die Färbungserscheinungen, die in den gemischten Lösungen auftreten, höchst wahrscheinlich, dass für das an sich unlösliche Selen ebenso ein wasserlöslicher Zustand existirt wie für Eisenhydroxyd, Kieselsäure, Arsentrisulfid und andere für gewöhnlich unlösliche Körper, die unter gewissen Verhältnissen colloïde Lösungen zu bilden vermögen.

Die zu den Orientirungsversuchen dienenden Lösungen von schwefliger und seleniger Säure hatten zufällig eine solche Concentration, dass beim Vermischen gleiche Volumina die tiefgreifendste Reaction eintrat. Dieses Verhältniss entspricht der Einwirkung von

0,0470 Gewichtsthln. SO_2 auf 0,0400 Gewichtsthle. SeO_2,

d. h. einem Molecularverhältniss von 0,735 : 0,361
oder von 2,04 : 1

Die Reduction von seleniger Säure durch schweflige Säure vollzieht sich demnach auch in rein wässriger Lösung, wenn beide Stoffe im Molekularverhältniss von 2 : 1 auf einander einwirken, d. h. wenn die zur Reduction der selenigen Säure theoretisch nöthige Menge von schwefliger Säure weder über- noch unterschritten ist; denn der Reductionsvorgang findet seinen Ausdruck bekanntlich in der Gleichung:

$$2SO_2 + SeO_2 + 2H_2O = Se + 2H_2SO_4.$$

Vielfache weitere Versuche mit Lösungen verschiedener Concentration führten zu dem Resultate, dass bei sorgfältiger Einhaltung jenes molekularen Verhältnisses die Reduction des Selens in der That eine vollständige ist, während bei auch nur geringen Abweichungen Antheile von Selen in Lösung bleiben. Ferner wurde die Beobachtung gemacht, dass selbst bei genauester Bemessung der relativen Quantitäten die Fällung dann leicht unvollständig bleibt, wenn beide Lösungen allmählich und zwar so vermischt werden,

dass im Anfang die eine von beiden längere Zeit vorwaltet. Endlich ergab sich auch noch, dass die Concentration der Flüssigkeiten die Geschwindigkeit der Reaction wesentlich beeinflusst, und zwar derart, dass die oben geschilderten Färbungsübergänge sich um so langsamer vollziehen, je stärker die Lösungen verdünnt sind.

Thermochemische Verhältnisse.

Die Reduction von seleniger Säure durch schweflige Säure ist ein Process, der mit fühlbarer Wärmeentwickelung verknüpft ist. Beim Vermischen von 10 Ccm. der einen mit 10 Ccm. der Anderen Lösung (obiger Concentration), stieg die Temperatur von 11,5° auf 22°, während 5 Ccm. einer concentrirteren Selenigsäurelösung, die 1 Grm. SeO_2 enthielten, sich mit der stöchiometrisch nothwendigen Menge Schwefligsäurelösung von 14° auf 28° erhitzten (vergl. auch folgendes Capitel). Ich muss mich mit der einfachen Constatirung der Wärmeentbindung begnügen, ohne calorimetrische Werthe beifügen zu können.

Uebrigens gestatten die bis jetzt veröffentlichten thermochemischen Daten sehr wohl eine Berechnung der Wärmemenge, die bei der Reduction der selenigen Säure frei wird.

J. Thomsen hat durch Zersetzung des der selenigen Säure entsprechenden Chlorides mittels Wassers, wie auch durch Reduction einer salzsauren Selenigsäurelösung mittels Natriumsulfhydrates die Bildungswärme der selenigen Säure in wässriger Lösung (Se, O_2, aq) zu 56,160 cal., und die Oxydationswärme gelöster schwefliger Säure (SO_2 aq, O) zu 63,630 cal. ermittelt. Demgemäss ist der thermische Effect der Reaction:

$$2SO_2 + SeO_2 + 2H_2O = Se + 2H_2SO_4$$

$$\text{gleich } 2(SO_2\,aq, O) - (Se_1\,O_2, aq) = +\ 71{,}100\ \text{cal.}$$

Einer so bedeutenden Wärmeentbindung entspricht es denn auch, dass der Process unmittelbar verläuft und zu seiner Einleitung keiner fremden Energie bedarf.

Aber auch für die eventuelle Reaction zwischen den wasserfreien Verbindungen berechnet sich ein positiver

Effect. Unter Berücksichtigung der negativen Lösungswärme der selenigen Säure im Betrage von — 918 cal. hat Thomsen die Bildungswärme der wasserfreien Verbindung (Se, O_2) zu 57,079 cal. berechnet und ferner die Oxydationswärme wasserfreier schwefliger Säure zu (flüssigem) Schwefelsäureanhydrid (SO_2,O) zu 32,160 cal. bestimmt, woraus sich für die Reaction $2SO_2 + SeO_2 = Se + 2SO_3$ ein Effect von ca. + 7241 cal. berechnet (der nur um die Verdampfungswärme des Schwefelsäureanhydrides zu hoch ist.) Indess zeigt der Versuch, dass sich wasserfreie selenige Säure durch wasserfreie schweflige Säure bei keiner Temperatur reduciren lässt; man kann erstere in einem Strome von schwefliger Säure ohne Veränderung sublimiren, und nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit wird sie geröthet. — Es ist wohl nicht unwahrscheinlich, dass die für den Eintritt der Reaction nöthige Temperatur höher als die Dissociationstemperatur des Schwefelsäureanhydrides liegt.

Selenigsäurelösungen und gasförmige schweflige Säure.

Wenn man zur Reduction von gelöster seleniger Säure gasförmige schweflige Säure verwendet, wenn also die letztere als Gasstrom in Selenigsäurelösungen eintritt, so ist die Reactionswärme noch beträchtlicher als bei Vermischung der Lösungen. Sie übersteigt jenen Werth um den Betrag der Lösungswärme der schwefligen Säure, d. h. um ca. 2 . 7700 cal., und ergiebt sich, da (SO_2,O,aq) = 71,330 cal., zu + 86,500 cal.

Concentrirtere Lösungen von seleniger Säure werden in der That durch gasförmige schweflige Säure sehr leicht und unter bedeutender Wärmeentbindung reducirt, die um so fühlbarer wird, als sich die entwickelte Wärme nur auf ein kleines Quantum Lösung vertheilt. Beim Einleiten von schwefliger Säure in 10 Ccm. einer Auflösung von 2 Grm. seleniger Säure stieg die Temperatur unter Ausfällung des Selens von 14° auf 96°. Eine verdünntere Lösung von 1 Grm. seleniger Säure zu 20 Ccm. erhitzte sich von 17° auf 50°; sie färbte sich dabei in raschen Uebergängen gelb,

gelbroth, blutroth und wurde alsdann trübe. Verdünnte man die eben trüb gewordene Flüssigkeit sofort, so resultirte eine klare tiefrothe Lösung, während sich bei fortgesetztem Einleiten des Gases dunkles Selen absetzte, und die Flüssigkeit alsdann auf Wasserzusatz nicht mehr klar wurde. Jene Farbübergänge vollziehen sich um so langsamer, je verdünnter die Auflösungen der selenigen Säure sind. Eine Auflösung von 1 Grm. in 150 Ccm. Wasser wird nur noch gelb, nicht mehr roth gefärbt, und bei einer Verdünnung von 200 Theilen Wasser auf 1 Theil seleniger Säure scheint die Grenze zu liegen, oberhalb welcher die schweflige Säure wirkungslos bleibt. Solche verdünnte und mit schwefliger Säure beladene Lösungen pflegen allmählig und besonders im Sonnenlichte kleine Mengen von Selen und zwar in Form feiner schwebender Theilchen oder auch in Form roth durchsichtiger spiegelnder Häutchen abzuscheiden, welche die belichteten Glaswandungen belegen.

Im Gegensatze zu den kalten Lösungen werden heisse Auflösungen der selenigen Säure auch noch bei sehr starker Verdünnung durch gasförmige schweflige Säure ausgefällt. Die Färbungserscheinungen treten in ihnen nur ganz flüchtig vorübergehend auf und machen rasch der Abscheidung unlöslichen Selens Platz.

Es ist bemerkenswerth, dass gasförmige schweflige Säure die Selenigsäurelösungen selten ganz vollständig ausfällt, gleichviel ob sie concentrirt oder verdünnt sind.

Selen in colloïdaler Lösung.

Wir kennen eine Menge chemischer Reactionen, bei denen an Stelle eines erwarteten Niederschlages nur eine Färbung der Flüssigkeit bemerkbar wird, sobald letztere stark verdünnt ist oder auch wenig von fremden gelösten Stoffen, wie insbesondere von anorganischen Salzen und Säuren enthält. Die bisher gewonnenen Erfahrungen weisen uns in solchen Fällen mit ziemlicher Bestimmtheit darauf hin, dass die betreffenden für gewöhnlich unlöslichen Körper sich vorübergehend oder dauernd in einem colloïdallöslichen Zustand befinden. Es lag darum die Vermuthung sehr nahe,

dass auch die bei der Reduction von seleniger Säure durch schweflige Säure in rein wässriger Lösung auftretenden Färbungen von der Bildung einer colloïden Lösung und zwar von dem Auftreten colloïdgelösten Selens herrühren möchten. Diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt; und mehr noch — es hat sich sogar ergeben, dass auch das als Niederschlag abgeschiedene Selen geraume Zeit hindurch Wasserlöslichkeit besitzt.

Wenn man Lösungen von schwefliger und von seleniger Säure genau in dem für die Reduction nothwendigen stöchiometrischen Verhältnisse vermischt, so vollziehen sich die Farbewandlungen von gelb in rothgelb, gelbroth und blutroth ungemein rasch, und aus der alsdann undurchsichtig werdenden Flüssigkeit scheidet sich binnen Kurzem ein dunkelrother Niederschlag, währenddem die Lösung wieder durchsichtig wird, aber tiefroth gefärbt bleibt. Der Niederschlag besteht aus wasserlöslichem Selen, das zur Abscheidung gelangt, weil die Menge des vorhandenen Wassers zu seiner Auflösung nicht genügt. Dieser Selenniederschlag bleibt darum aus, wenn die verwendeten Lösungen verdünnt sind. Er löst sich auf Zusatz von Wasser vollkommen zur klaren rothen Flüssigkeit auf. Die eigenthümliche neue Modification des Selens bewahrt ihre Wasserlöslichkeit einige Zeit hindurch, geht aber unter allen Umständen allmählich in den unlöslichen Zustand über. Der Einfluss der Belichtung auf diesen Uebergang ist ganz unverkennbar. Das im Dunkeln erzeugte und im Dunkeln unter der Flüssigkeit aufbewahrte Selen löst sich nach noch viel längerer Zeit (oft noch nach 24 Stunden) in einem Ueberschuss von Wasser auf, als das dem zerstreuten oder gar dem directen Sonnenlichte ausgesetzte Selen.

Auch die rothen Lösungen selbst verhalten sich verschieden, je nachdem sie belichtet werden oder nicht. Im zerstreuten oder directen Sonnenlichte setzen sie an den Wandungen, und zwar am stärksten an der am meisten belichteten Seite, die bereits oben mehrmals erwähnten spiegelnden Häutchen roth durchsichtigen Selenes ab, während

im Dunkeln sich viel unbedeutendere Mengen von Selen in feinen Partikeln niederschlagen.

Die rothen Lösungen wurden dialysirt, und es gelang dabei sehr leicht, neutrale Flüssigkeiten zu gewinnen, die als einzigen gelösten Bestandtheil Selen enthalten. Sie sind den colloïden Antimontrisulfid-Lösungen ausserordentlich ähnlich. Auch sie besitzen im durchfallenden Lichte rothe Farbe und erscheinen im auffallenden Lichte rothbraun und undurchsichtig. Es scheint in der That, dass die Fluorescenz eine allen farbigen colloïdalen Lösungen zukommende Eigenschaft ist.

Das colloïdal gelöste Selen hat starkes Färbungsvermögen. Lösungen von 1 Theil Selen in 10,000 Theilen Wassers erscheinen im Probircylinder noch rothgelb und zeigen die Fluorescenz mit voller Deutlichkeit.

Werden die rothen colloïden Lösungen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet, so erhält man das Selen in Form eines glänzenden Firniss, der — auf Glas erzeugt — das Licht mit rother Farbe durchlässt. Beim Eindampfen der Lösungen im Wasserbad erhält man es in der gewöhnlichen eisengrauen Modification, wie sie sich durch Fällung einer erhitzten salzsauren Selenigsäurelösung mittels schwefliger Säure bildet. Die Selenlösungen lassen sich kochen ohne verändert zu werden, dagegen werden sie ihrem colloïdalen Character entsprechend durch Säuren und Salze gefällt.

Das Selen ist das erste Element, das bis jetzt in colloïdal löslicher Form erhalten wurde. Doch ist kaum zu bezweifeln, dass es bald gelingen wird, auch andere Elemente in diesen Zustand überzuführen. Trotz entgegenstehender Beobachtungen möchte ich an der Meinung festhalten, dass der aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefel unter gewissen Umständen colloïdal gelöst erscheint. Ferner liegen Anzeichen dafür vor, dass selbst das Platin in diesen eigenthümlichen Zustand einzugehen vermag. Herr Prof. Dr. Winkler in Freiberg theilte mir seiner Zeit mit, es komme beim Auswaschen des durch ameisensaures Natrium erhaltenen Platinschwarzes häufig vor, dass nach

vollständiger Entfernung der löslichen Salze das Platin „durchzulaufen“ beginne und dass man bei fortgesetztem Auswaschen schliesslich eine schwarze Flüssigkeit erhalte, aus der sich das Platin selbst bei langem Stehen nicht absetze. Es wäre dies derselbe Weg zur Ueberführung einer Substanz in colloïde Lösung, wie der von Spring[1]) zur Bereitung der colloïden Schwefelkupferlösung eingeschlagene. Erscheinungen, die der oben geschilderten analog sind, lassen sich bekanntlich recht häufig beobachten und verdienen mehr, als dies bisher geschehen, beachtet und darauf hin untersucht zu werden, ob bei ihnen die Bildung colloïder Lösungen eine Rolle spielt. Ich habe jene selbe Erscheinung beim Auswaschen von metallischem Wolfram wahrgenommen, das ich durch Schmelzen von Cyankalium mit Wolframsäure erhalten hatte, und erhielt schliesslich eine tiefschwarze, unter dem Mikroskop homogene Flüssigkeit, die über Schwefelsäure zu einem Firniss eintrocknete und auf Zusatz von Kochsalzlösung pulveriges Wolfram abschied.

Einwirkung von schwefliger auf selenige Säure bei Abweichung vom Molecularverhältnisse 2:1.

So interessant die Thatsache ist, dass schweflige Säure und selenige Säure auch in rein wässriger Lösung auf einander einwirken, sobald nur das molekulare Verhältniss von 2:1 obwaltet, so genügen doch die bisherigen Versuche noch nicht zur Aufklärung der Ursache dieser so ganz ohne Analogie dastehenden Erscheinung. Ich will es unterlassen, von den in mannigfacher Richtung, aber erfolglos angestellten Versuchen zur Lösung der Frage zu berichten und mich auf Wiedergabe derjenigen beschränken, die schliesslich zur Erkenntniss des wahren Sachverhaltes führten.

Dieselben sollten zur Ermittelung des Umfanges dienen, in welchem die Reaction bei verschiedenen Mischungsverhältnissen sich vollzieht, und für den die Färbungen zwar ein Bild, aber kein positives Maass geben konnten. Es schien sich darum zu handeln, die Quantität der freigeblie-

[1]) Spring, Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1142.

benen schwefligen Säure neben seleniger Säure und zwar am zweckmässigsten volumetrisch zu bestimmen. Kaliumpermanganat ist hierfür untauglich, da es auch selenige Säure oxydirt. Wohl aber ist Jod bei Gegenwart überschüssigen Natriumhydrocarbonates gegen selenige Säure ganz indifferent. Als ich nun versuchte, eine der Mischungen unter Zuhilfenahme von Stärkelösung mit Jodlösung zu titriren, ergab sich das unerwartete Resultat, dass bereits sehr früh eine Bläuung eintrat, die auch bei fortgesetztem Titriren immer wieder verschwand, bis später das Blau in Violett mit braunem Reflex und endlich in eine röthliche Trübung überging. Der ursprünglichen Voraussetzung nach unterschied sich die titrirte Lösung von einer einfachen Mischung der beiden Bioxyde nur durch eine geringe Menge ausgeschiedenen Selens, dessen Quantität indess zu geringfügig war, als dass sich durch seine Gegenwart jene störenden Erscheinungen hätten erklären lassen. Dies führte zur weiteren Vermuthung, dass sich auch in den anscheinend unverändert bleibenden Mischungen von schwefliger und seleniger Säure eine Reaction vollziehe, wenn auch in einem anderen Sinne als in dem einer einfachen Reduction.

Zur weiteren Orientirung hierüber wurde eine mit überschüssiger schwefliger Säure versetzte Selenigsäurelösung so lange mit einem Kohlensäurestrome behandelt, bis der stechende Geruch der ersteren völlig verschwunden war. Als nun diese Flüssigkeit mit Stärkelösung versetzt und alsdann mit Jod titrirt wurde, traten wiederum jene unklaren Färbungen auf. Hätten schweflige und selenige Säure in der Mischung frei nebeneinander bestanden, so hätte nach Entfernung der ersteren eine reine, nur etwas schwefelsäurehaltige Auflösung von seleniger Säure zurückbleiben müssen, die auf Zusatz des ersten Tropfens Jodlösung eine reine und dauernde Jodstärkebläuung erfahren hätte.

In der That wirken jene beiden Stoffe auch dann aufeinander ein, wenn bei der Vermischung ihrer Lösungen von dem Molekularverhältnisse 2:1 abgewichen wird. Die weiteren nunmehr auf erspriessliche Bahnen gelenkten Untersuchungen zeigten, dass die scheinbar unveränderten Mischungen zwei

eigenthümliche selen- und schwefelhaltige Säuren enthalten, von denen die eine bei Anwendung eines Ueberschusses an schwefliger Säure, die andere bei Gegenwart von überschüssiger seleniger Säure entsteht.

Dass die beiden Producte von einander verschieden sein müssen, geht schon aus dem Umstande hervor, dass die Mischungen mit vorwaltender schwefliger Säure sich unzersetzt kochen lassen, während sich beim Vorwalten von seleniger Säure in höherer Temperatur Selen und zwar in unlöslicher Form abscheidet. Beide Säuren aber haben die gemeinsame Eigenthümlichkeit, dass sie durch Salzsäure unter Selenabscheidung zersetzt werden. Es möge späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die Rolle aufzuhellen, welche diese Säure bei der Reaction spielt. Jedenfalls erscheint nunmehr die von Rose betonte Nothwendigkeit der Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure für den Eintritt der Selenfällung in klarerem Lichte als seither. Man darf aber auch jetzt schon behaupten, dass die Meinung, es entstehe zuerst das Chlorid einer perhydroxylselenigen Säure, welches dann durch schweflige Säure unter Rückbildung von Salzsäure reducirt werde [1]), eine irrige ist.

A. Ueber die bei einem Ueberschuss an schwefliger Säure sich bildende Säure.

Für die Herstellung dieser Säure ist es nicht nothwendig, die freigebliebene schweflige Säure durch einen Kohlensäurestrom zu entfernen; man kann sich hierfür noch besser eines Luftstromes bedienen, den man sehr zweckmässig mittels einer Wasserluftpumpe durch die Flüssigkeit saugt.

Die so erhaltene wässrige Lösung ist im Dunkeln beständig, erleidet aber im Lichte eine zwar langsame aber stetig fortschreitende Zersetzung unter Ausfällung unlöslichen Selens und Entwickelung von schwefliger Säure. Wird sie im Wasserbade abgedampft, so scheidet sich an den Rändern und auf der Oberfläche der Flüssigkeit eisengraues

---

[1]) Graham-Otto's Lehrb., bearb. v. Michaelis. I. (2) S. 797 u. 798.

Selen ab, allein die Zersetzung wird doch erst mit dem Eintrocknen der letzten Tropfen zu einer vollständigen. Wenig Salzsäure verändert die Lösung nicht; erst beim Erhitzen oder auf Zusatz beträchtlicherer Mengen tritt Zersetzung ein, und zwar geht auch hier mit der Ausfällung von Selen die Entwickelung von schwefliger Säure Hand in Hand. Schwefelsäure bewirkt nur in heissem und nicht zu verdünntem Zustande Zersetzung. Mit Kalilauge lässt sich die Flüssigkeit auch bei aller Vorsicht nicht neutralisiren, ohne dass ein geringer Antheil der Säure zerfällt; ein reichlicher Zusatz von Kalilauge bewirkt sofort starke Selenabscheidung. Noch weniger ist es möglich, die Säure durch Barytwasser unzersetzt zu neutralisiren. Es bildet sich sofort ein Niederschlag, der neben schwefelsaurem Barium alles Selen als solches enthält. Dagegen ist die Neutralisation mit Ammoniak ohne bemerkbare Zersetzung ausführbar.

Chlorbarium fällt aus der Lösung schwefelsaures Barium, dessen Menge jedoch zu gross ist, als dass sie von den geringen Schwefelsäurequantitäten herrühren könnte, die in der wässrigen schwefligen Säure auch bei sorgsamer Bereitung fast immer enthalten sind. Die hieraus geschöpfte Vermuthung, dass die Bildung der Säure mit der gleichzeitigen Entstehung von Schwefelsäure verknüpft sei, liess sich leicht bestätigen. Wenn man nämlich eine mit Chlorbarium versetzte und dann filtrirte Lösung von schwefliger Säure mit etwas Selenigsäurelösung mischt, so erhält man sofort einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Der Versuch, aus dessen Quantität, aus der Menge der angewendeten selenigen Säure und ferner aus der bei darauf folgender Zersetzung des Filtrats mittelst Salzsäure frei werdenden schwefligen Säure die Constitution der Säure zu ermitteln, schlug fehl. da die Resultate mannigfacher Abänderungen in der Ausführung immer der Constanz entbehrten. Doch liess sich wenigstens soviel feststellen, dass für ein jedes Molekül seleniger Säure ein Molekül Schwefelsäure entsteht. Es wurden nämlich für je 0,25 Grm. seleniger Säure bei zwei Bestimmungen erhalten:

0,6016 Grm. und 0,5840 Grm. $BaSO_4$,

was einem Molecularverhältniss zwischen seleniger Säure und Schwefelsäure von

2,25 : 2,58 bez. 2,25 : 2,21

entspricht.

Es war nicht möglich, krystallisirende oder überhaupt nur feste Salze der Säure herzustellen, da sich die mit Kalilauge oder Ammoniak neutralisirten Flüssigkeiten auch beim Eindampfen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzen. Doch gelang es schliesslich, wenigstens eine von allen anderen Substanzen freie Lösung des Bariumsalzes zu bereiten, und zwar durch Neutralisation der Säure mittelst Bariumcarbonat. Der in frisch gefälltem Zustande verwendete, gut ausgewaschene kohlensaure Baryt neutralisirt nämlich die Säure, ohne mehr als einen ganz geringen Antheil derselben zu zersetzen und entfernt gleichzeitig die bei der Reaction entstandene Schwefelsäure. Beim Filtriren bleibt ein Gemenge von Sulfat und Carbonat zurück, das durch freies Selen etwas röthlich gefärbt ist, und man erhält eine schwach gelblich gefärbte, neutral reagirende Lösung, die nur das Barytsalz der Säure enthält.

Sie zersetzt sich beim Kochen allmählich unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt, der durch gleichzeitig entstehendes Selen geröthet ist. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure erfolgt totale Zerlegung in schwefelsauren Baryt, schweflige Säure und Selen, und der so erhaltene Rückstand ist frei von seleniger Säure. Gegen Salzsäure, Kalilauge und Barytwasser verhält sich das Barytsalz ebenso wie die freie Säure.

Bromwasser scheidet aus der Lösung des Barytsalzes gleichfalls schwefelsauren Baryt ab; in dem zur Reduction gebildeter Selensäure mit Salzsäure erhitzten Filtrate erzeugt Chlorbarium einen zweiten Sulfatniederschlag, während selenige Säure in Lösung bleibt. Alle Versuche, mit Hilfe dieser Zersetzungen die quantitative Zusammensetzung des Salzes bezw. der Säure zu ermitteln, führten nicht zum Ziele. Die Resultate erwiesen sich stets in hohem Grade inconstant, hauptsächlich wohl deshalb, weil es unter den obwaltenden

Umständen unmöglich ist, reine Barytniederschläge zu erhalten.

Schliesslich eröffnete sich in der Umsetzung mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung ein besserer Weg zur Analyse des Barytsalzes. Die Silberlösung erzeugt in der des Barytsalzes einen bräunlichweissen Niederschlag, der beim Erhitzen der Flüssigkeit schwarz wird und alsdann aus schwefelsaurem Baryt und Selensilber besteht, während sich in dem Filtrate Schwefelsäure, aber kein Selen vorfindet.

Der durch Erhitzen mit Silberlösung entstehende Niederschlag wurde zunächst auf gewogenem Filter bestimmt, in dem Filtrate aber nach dem Eindampfen und dem Abfiltriren des abgeschiedenen Chlorsilbers die in Lösung gegangene Schwefelsäure als Barytsalz bestimmt. Das Gemenge von Bariumsulfat und Selensilber wurde mit Salpetersäure behandelt, das zurückbleibende Bariumsulfat gewogen und im Filtrate zur Controle eine Silberbestimmung ausgeführt; aus der Menge des Silbers lässt sich die des Selens berechnen, während man ausserdem die entsprechende Menge des Selensilbers als Differenz erhält.

Auf solche Weise wurden aus je 50 Cbcm. Barytsalzlösung erhalten:

			Mol.-Verh.
I.	$BaSO_4 + Ag_2Se$	= 0,3330 Grm.	
	$BaSO_4$	= 0,1380 „	5,92
	Ag_2Se	= 0,1950 Grm.	6,60
	Se	= 0,0524 „	6,60
	Im Filtrat $BaSO_4$	= 0,1556 „	6,68
II.	$BaSO_4 + Ag_2Se$	= 0,3330 Grm.	
	$BaSO_4$	= 0,1295 „	5,6
	Ag_2Se	= 0,2035 Grm.	6,86
	Se	= 0,0545 „	6,86
	$BaSO_4$	= 0,1536 „	6,55

Diese Zahlen weisen, wenn auch nicht mit aller Schärfe, so doch mit ziemlicher Bestimmtheit darauf hin, dass das Salz auf 1 Atom Barium 2 Atome Schwefel und 1 Atom Selen enthält, und da bereits früher constatirt wurde, dass sich bei der Entstehung der Säure für jedes Molekül in Action tretender seleniger Säure ein Molekül Schwefelsäure

bildet, so ergiebt sich für diesen Process, bezw. für die empirische Zusammensetzung der Säure die Formel:

$$3\,SO_2 + SeO_2 + 2\,H_2O = H_2S_2SeO_6 + H_2SO_4.$$

Diese Formulirung der Säure harmonirt vollständig mit dem Zerfall des Barytsalzes in Selen, schweflige Säure und Bariumsulfat, bezw. mit der Abscheidung von Selen und schwefliger Säure aus der Lösung der freien Säure, wie sie sich z. B. unter dem Einflusse der Salzsäure vollzieht. Beide Vorgänge lassen sich darstellen durch die Gleichungen:

$$BaS_2SeO_6 = BaSO_4 + SO_2 + Se$$

$$\text{und } H_2S_2SeO_6 = H_2SO_4 + SO_2 + Se,$$

während die Zersetzung des Barytsalzes durch ammoniakalische Silberlösung sich gemäss der Gleichung:

$$BaS_2SeO_6 + Ag_2O\,.\,2\,NH_3 + H_2O = BaSO_4 + Ag_2Se + (NH_4)_2SO_4$$

vollzieht.

Durch Einwirkung überschüssiger schwefliger Säure auf selenige Säure in wässriger Lösung entsteht somit eine Verbindung, die sich der Trithionsäure analog verhält und von derselben dadurch unterscheidet, dass in ihr ein Atom Schwefel durch ein Atom Selen vertreten ist. Es ist diese im freien Zustande bisher noch unbekannte Säure dieselbe, deren Kaliumsalz Rathke[1]) durch Digeriren einer neutralen Lösung von schwefligsaurem Kalium mit Selen in kleinen schwerlöslichen Krystallen erhalten und als selentrithionsaures Kalium beschrieben hat. Die Lösung dieses Salzes wird auf Zusatz einer Säure nicht sogleich gefällt; erst beim Kochen scheidet sich unter Entweichen von schwefliger Säure Selen ab. Diese Eigenthümlichkeit harmonirt mit meinen an der freien Säure und am Bariumsalze gemachten Beobachtungen und bedeutet — was ich besonders betonen möchte —, dass der charakteristische Zerfall der Selentrithionsäure lediglich die Folge der Einwirkung der Salzsäure (oder anderer Stoffe) auf die freie Säure ist. Mit Chlorbarium giebt das Kaliumsalz keinen Niederschlag, während

[1]) Rathke, dies. Journ. 95, 1.

es durch ammoniakalische Silberlösung in demselben Sinne wie das Bariumsalz, nämlich gemäss der Gleichung:

$$K_2S_2SeO_6 + Ag_2O . 2 NH_3 + H_2O = K_2SO_4 + Ag_2Se + (NH_4)_2SO_4$$

zerlegt wird.

B. Ueber die bei einem Ueberschuss an seleniger Säure sich bildende Säure.

Wird schweflige Säure in wässriger Lösung mit einem Ueberschusse an seleniger Säure behandelt, so verschwindet ihr Geruch sehr bald, indem sich eine zweite, von der oben beschriebenen verschiedene Säure bildet. Dieselbe ist im Allgemeinen weniger beständig; sie zerfällt beim Kochen ihrer Lösung und erleidet im Lichte allmähliche Zersetzung, die auch durch Aufbewahren im Dunkeln nicht ganz zu unterdrücken ist. Auch sie wird durch Säuren und Alkalien leicht zerlegt, lässt sich dagegen durch kohlensaures Barium neutralisiren, ohne wesentliche Zersetzung zu erleiden. Doch gestaltet sich die Bereitung einer völlig reinen Bariumsalzlösung schwieriger als in jenem Falle, da ein Ueberschuss an seleniger Säure sich durch kohlensaures Barium nicht völlig beseitigen lässt. Die Lösung des Barytsalzes unterliegt auch im Dunkeln einer sehr langsamen Zersetzung und scheidet beim Kochen wie beim Eindampfen Bariumsulfat und Selen ab. Einen gleichen Zerfall erleidet es durch Behandlung mit Salzsäure, und das Filtrat vom erhaltenen Niederschlage giebt auf Zusatz von schwefliger Säure Selenfällung.

Ammoniakalische Silberlösung giebt auch mit dieser Lösung einen schwarzen aus schwefelsaurem Baryt und Selensilber bestehenden Niederschlag; das Filtrat giebt mit Chlorbarium einen weiteren Niederschlag, der beim Erwärmen mit Salzsäure sich unter Chlorentwickelung auflöst und selensaurer Baryt ist. Alle bisher mit Benutzung dieser Zerlegung unternommenen Analysen führten zu untauglichen Resultaten. Immerhin scheinen mir schon die einfachen qualitativen Befunde darauf hinzudeuten, dass diese zweite Säure gleichfalls eine Selentrithionsäure ist, in der jedoch

2 Atome Selen enthalten sind. Ihre Bildung würde sich gemäss der Gleichung:

$$2\,SO_2 + 2\,SeO_2 + 2\,H_2O = H_2SSe_2O_6 + H_2SO_4,$$

und die Zersetzung des Barytsalzes durch ammoniakalische Silberlösung gemäss der Gleichung:

$$BaSSe_2O_6 + Ag_2O\,.\,2\,NH_3 + H_2O = BaSO_4 + Ag_2Se + (NH_4)_2SeO_3$$

vollziehen.

Ich bedaure, vorläufig nicht in der Lage zu sein, die zum Theil lückenhaften Angaben über die beiden Säuren zu vervollständigen, hoffe indess später wieder auf den Gegenstand zurückkommen zu können, ohne mir indess hiermit das Gebiet reserviren zu wollen. Es verdiente übrigens versucht zu werden, ob nicht durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Selensäure gleichfalls selen- und schwefelhaltige Säuren entstehen.

Santiago de Chile, Juli 1885.

Calorimetrische Untersuchungen;

von

F. Stohmann.

Vierte Abhandlung:

Ueber den Wärmewerth der Säuren der Fettsäurereihe;

von

F. Stohmann und **P. Rodatz.**

Bei unseren bisherigen Untersuchungen über den Wärmewerth der Fettsäuren[1]) mussten wir uns auf die höheren Glieder dieser Reihe beschränken, weil die von uns benutzte Methode die Verbrennung von solchen Substanzen, bei welchen eine partielle Verflüchtigung bei gewöhnlicher Tempe-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 297; **32**, 93.

ratur zu erwarten ist, nicht zulässt. Da es aber sehr wünschenswerth erschien, auch den Wärmewerth der Anfangsglieder dieser Reihe kennen zu lernen, von denen seit Favre und Silbermann nur die Ameisensäure und die Essigsäure von Berthelot und von Thomsen, aber mit sehr abweichenden Resultaten, untersucht worden sind, so suchten wir nach einem Verfahren, um auch diese Körper unserer Methode zugängig zu machen. Hierzu waren wir um so mehr veranlasst, da uns, aus später zu erörternden Gründen, die Richtigkeit der von Berthelot für die beiden Anfangsglieder der Fettsäurereihe gegebenen Zahlen zweifelhaft erscheinen musste.

Statt die freien Säuren zu verbrennen, gingen wir bei unseren Bestimmungen von den Silbersalzen aus. Durch Vergleichung des Wärmewerthes der Silbersalze mit dem direct ermittelten Wärmewerth der früher untersuchten Säuren musste sich die Beziehung der sämmtlichen Säuren zu ihren Silbersalzen ergeben, und zu gleicher Zeit hätte die Differenz des Wärmewerthes der freien Säuren und der Silbersalze den Wärmewerth des durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs des Carboxyls der Säuren geliefert. Leider zeigte sich bei der Ausführung, dass die Reaction nicht so glatt verläuft, wie wir angenommen hatten. Während die Silbersalze bei dem Verbrennen in freiem Sauerstoff geradeauf in Kohlensäure, Wasser und Metall zerfallen, findet beim Verbrennen mit Kaliumchlorat eine andere, nicht zu erwartende, Umsetzung statt. Das Silber wird dabei, bis auf Spuren. in Chlorsilber verwandelt, und ausserdem wird Kaliumcarbonat und Silicat, letzteres aus dem zugefügten Bimstein herrührend, gebildet. Bei der so leicht erfolgenden Umsetzung zwischen Chlorsilber und Kaliumcarbonat lässt sich das Nebeneinanderbestehen dieser beiden Verbindungen nur durch die Kürze der Reactionsdauer und durch die erhebliche Verdünnung der Masse des Kaliumcarbonats durch den grossen Ueberschuss des gleichzeitig entstehenden Chlorkaliums erklären.

Da weder die bei der Bildung des Chlorsilbers eintretende Wärmetönung, noch die bei der des Kaliumcarbonats

für die hier obwaltenden Umstände bekannt ist und namentlich, da auch noch Kaliumsilicat entsteht, über dessen thermischen Werth wir nichts wissen, so musste auf eine rechnerische Correction verzichtet und eine solche auf empirischem Wege gesucht werden.

Ergab sich, bei der Vergleichung einer Anzahl von Säuren von bekanntem Wärmewerth und der gefundenen Verbrennungswärme der zugehörigen Silbersalze, eine constante, oder wenigstens innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegende, gleichmässige Differenz, so musste diese Differenz die Wärmetönungen der Nebenprocesse, vermehrt durch den Wärmewerth des durch das Silber vertretenen Wasserstoffs der Carboxylgruppe, ausdrücken, und diese Zahl konnte, wenn sie übereinstimmend ausfiel, benutzt werden, um aus den für die Silbersalze ermittelten Werthen diejenigen der Säuren abzuleiten.

Wieweit eine solche Uebereinstimmung vorhanden ist, ergeben folgende Beobachtungen:

Laurinsäure[1])	1 747 600	cal.
Laurinsaures Silber	1 728 717	„
Differenz	18 893	cal.
Myristinsäure[1])	2 053 824	cal.
Myristinsaures Silber	2 034 790	„
Differenz	19 034	cal.
Benzoësäure[2])	766 282	cal.
Benzoësaures Silber	746 770	„
Differenz	19 512	cal.
Salicylsäure[2])	712 356	cal.
Salicylsaures Silber	694 330	„
Differenz	18 026	cal.

Bei den hohen Molekulargewichten der betreffenden Verbindungen sind diese Differenzen so übereinstimmend, wie

---

[1]) Dies. Journ. [2] 32, 93.
[2]) Das. [2] 31, 303.

möglich, und wir betrachten daher den sich daraus ergebenden Mittelwerth + 18 864 cal. (grösste Abweichung + 648 und — 858) als Correctionszahl, um aus den für die Silbersalze gefundenen Werthen die Werthe für die Säuren im festen Zustande abzuleiten. Die Abweichungen von dieser Mittelzahl von + 648 und — 858 cal. können auf den ersten Anblick als zu beträchtlich erscheinen, als dass eine mit so grossen Fehlern behaftete Constante in die Rechnungen einzuführen erlaubt wäre. Berücksichtigt man aber, dass der niedrigste Werth, um welchen es sich hier handelt, der der Essigsäure, die Zahl von mehr als 200 000 cal. erreicht, während der höchste, der der Myristinsäure, mehr als zehnmal so hoch ist, so ergiebt sich, dass die hierdurch bedingte Fehlergrösse niemals die Höhe von 0,4 Proc. übersteigen, ja bei der Myristinsäure nur 0,04 Proc. ausmachen kann.[1])

---

[1]) Bei der Beurtheilung der Zahlenwerthe für die Verbrennungswärmen ist nicht ausser Augen zu lassen, dass dieselben stets mit gewissen Beobachtungsfehlern behaftet sind, deren Grösse umgekehrt proportional der Menge der zu den Bestimmungen verwandten Substanz und direct proportional der Grösse des Molekulargewichts der Verbindung ist. Die Möglichkeit eine relativ grosse Menge von Substanz der Verbrennung zu unterziehen, ist daher ein grosser Vorzug unserer Methode. Berthelot (Ann. Chim. Phys. [5] 23, 153) schätzt die Genauigkeit der von ihm ausgeführten Bestimmungen auf etwa 1 Proc. und sagt wörtlich: „Die Verbrennungswärmen vom Alkohol, Aethylen, Acetylen, Aethan liegen zwischen 300 000 und 400 000 cal. und sind daher mit einem wahrscheinlichen Fehler von 3 bis 4000 cal. behaftet; andererseits liegt die Verbrennungswärme des Benzols, des Diallyls und analoger Körper zwischen 770 000 und 900 000 cal., der wahrscheinliche Fehler wird daher bei diesen Körpern zwei- oder dreimal höher als bei jenen sein; die Verbrennungswärme der Zuckerarten ist annähernd 1 400 000 cal., der wahrscheinliche Fehler beträgt daher 14 000 cal., die Verbrennungswärme der Stearinsäure ist doppelt so hoch als die der Zuckerarten, und damit verdoppelt sich auch der Beobachtungsfehler."

Wir haben von unseren Bestimmungen eine bessere Meinung als Berthelot von den seinigen, und betrachten die Fehlergrenze von einem Procent als zu hoch, namentlich seitdem unser Calorimeter durch Beseitigung aller anderer Umhüllungen, als der der doppelten, abgegrenzten Luftschichten, deren Temperatur durch einen starken Wassermantel constant erhalten wird, wesentlich verbessert worden ist

Da die Säuren in den Silbersalzen im starren Zustande enthalten sind, so ist dem Verbrennungswerth noch die Schmelzwärme hinzuzurechnen, um den Wärmewerth der flüssigen Säuren zu erhalten. Die Schmelzwärmen sind aber nur für vier Säuren der ganzen Reihe bekannt, nämlich für Ameisensäure und Essigsäure, von Petterson[1]) bestimmt, und für Laurinsäure und Myristinsäure, welche von uns[2]) ermittelt wurden.

Dieselben betragen pro Gramm:

Ameisensäure . .	58 cal.
Essigsäure . . .	44 „
Laurinsäure . . .	44 „
Myristinsäure . .	47 „

Bei dem weiten Abstande der beiden ersten und der beiden letzten Säuren zeigt sich hier keine nenneswerthe Verschiedenheit im Betrage der Schmelzwärme, es ist daher mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die Schmelzwärme sämmtlicher fetten Säuren, auf die Gewichtseinheit bezogen, gleich sei, und wir betrachten daher den Mittelwerth obiger Zahlen 48 cal. als Schmelzwärme für je ein Gramm sämmtlicher Säuren.

Um den Beweis hierfür zu liefern, greifen wir aus unseren neueren Bestimmungen willkürlich die der Laurinsäure heraus. Dieselbe ergab in vier Verbrennungen pro Molekül:

1 748 800 cal.
1 747 400 „
1 748 600 „
1 745 800 „

Setzt man hier den niedrigsten Werth = 100, so werden die übrigen der Reihenfolge nach 100,18, 100,09, 100,16, und die Abweichung zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Werth beträgt 3000 cal., während nach Berthelot eine Abweichung vom Mittelwerth von 17 000 cal. zulässig sein würde.

Berthelot's Urtheil über unsere Methode: die Genauigkeit der mit vieler Mühe und Sorgfalt erlangten Resultate bleibe weit von der beim Verbrennen mit freiem Sauerstoff erzielten entfernt, ist daher als unbegründet zurückzuweisen.

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 298.

[2]) Das. [2] 32, 80.

Wir haben demnach zwei Voraussetzungen zu machen, auf welchen die Brauchbarkeit unserer Untersuchung basirt. Erstens die Zulässigkeit unserer Correctionszahl für die Wärmetönungen der Nebenprocesse und zweitens die Richtigkeit der angenommenen Schmelzwärme. Dass diese beiden Prämissen nicht falsch sind, wird sich ergeben, wenn wir den aus den Silbersalzen abgeleiteten Wärmewerth mit dem durch directe Verbrennung der freien Säuren ermittelten vergleichen.

Von den Silbersalzen wurde das essigsaure, propionsaure, buttersaure und valeriansaure Silber, durch Zersetzung der entsprechenden Natriumsalze mit salpetersaurem Silber, in concentrirter Lösung gefällt und nach dem Auswaschen aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die unlöslichen Salze der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Benzoësäure, Salicylsäure wurden aus schwach ammoniakalischer Lösung gefällt und mit schwachem Weingeist gewaschen. Alle Operationen geschahen im künstlich völlig verdunkelten Zimmer bei Gaslicht, um die Einwirkung des Sonnenlichtes auszuschliessen. Hierdurch gelang es, die Salze völlig unzersetzt und ungefärbt zu erhalten. Zur Constatirung der Reinheit wurden sämmtliche Silbersalze analysirt.

Essigsaures Silber. 1,108 Grm. = 0,7157 Grm. Ag = 64,59 Proc., berechnet 64,67 Proc.

Propionsaures Silber. 1,0809 Grm. = 0,6459 Grm. Ag = 59,76 Proc., berechnet 59,67 Proc.

Buttersaures Silber. 1,0855 Grm. = 0,5998 Grm. Ag = 55,26 Proc., berechnet 55,38 Proc.

Valeriansaures Silber. 1,216 Grm. = 0,630 Grm. Ag = 51,86 Proc., berechnet 51,68 Proc.

Capronsaures Silber. 1,262 Grm. = 0,5464 Grm. Ag = 48,52 Proc., berechnet 48,43 Proc.

Caprylsaures Silber. 0,9048 Grm. = 0,3886 Grm. Ag = 42,95 Proc., berechnet 43,03 Proc.

Caprinsaures Silber. 1,0445 Grm. = 0,4035 Grm. Ag = 38,63 Proc., berechnet 38,71 Proc.

Laurinsaures Silber. 0,9686 Grm. = 0,3398 Grm. Ag = 35,09 Proc., berechnet 35,18 Proc.

Myristinsaures Silber. 1,0673 Grm. = 0,3438 Grm. Ag = 32,21 Proc., berechnet 32,24 Proc.

Benzoësaures Silber. 1,0526 Grm. = 0,4968 Grm. Ag = 47,20 Proc., berechnet 47,16 Proc.

Salicylsaures Silber. 1,1193 Grm. = 0,4931 Grm. Ag = 44,06 Proc., berechnet 44,08 Proc.

Zur Verbrennung der Silbersalze diente unser ganz aus Platin gefertigtes Calorimeter IV. Bei den ersten Versuchen verwandten wir zur Aufnahme der Verbrennungsmischung die von Rubner empfohlenen Glashülsen, um einer eventuellen Zerstörung der Platinpatrone durch sich ausscheidendes metallisches Silber vorzubeugen. Nachdem wir aber gefunden hatten, dass metallisches Silber bei der Reaction nur in Spuren gebildet wird, und nachdem wir uns davon überzeugt hatten, dass die Glashülsen gegenüber unserer Platinpatrone nicht allein keinen Vortheil, sondern erhebliche Nachtheile besitzen, kehrten wir zu unserem bewährten Apparat zurück.[1])

---

[1]) Ueber den Werth der Glashülsen vergl. dies. Journ. [2] 31, 273 Anm. In einer neueren Publication (Zeitschr. f. Biologie 21, 258 ff.) kommt Rubner auf denselben Gegenstand zurück und schreibt der Verwendung der Platinpatrone das Missglücken einer ganzen Reihe von Bestimmungen zu (l. c. S. 265). Wir müssen hiergegen Verwahrung einlegen, da dadurch die Brauchbarkeit unserer Methode beeinträchtigt erscheint. Rubner behauptet: „Bei manchen Substanzen kann man oft bemerken, dass durch das Zusammenschmelzen des Bimsteins (richtiger wohl durch die Bildung von Schlacken von geschmolzenem Chlorkalium) den entweichenden Gasen der Ausweg versperrt wird; dann erfolgt nach kurzem Stillestehen der Verbrennung plötzlich ein kräftiger Stoss, welcher nicht nur Bestandtheile der Verbrennungsmischung herausschleudert, sondern dieselbe geradezu unterbrechen kann.“ Diese stossweise Verbrennung hat aber mit der Verwendung der Platinpatrone nichts zu thun, sondern ist alle Male nur durch ein ungeeignetes Mischungsverhältniss der Materialien bedingt und lässt sich durch Abänderung dieses Verhältnisses vermeiden, wie wir bei der eingehenden Beschreibung der Methode (Landw. Jahrb. 13, 521) wiederholt hervorgehoben haben. Jede Verbrennung, bei welcher der geringste Stoss stattfindet, ist unbedingt zu verwerfen. Gegen die eintretende Spannung der Gase gewährt vielmehr die Beschaffenheit unserer Platinpatrone einen viel wirksameren Schutz, als die Rubner'sche Glashülse. Hat sich über dem unverbrannten Theile der

Die Oxydationsmischung bestand, wie in allen unseren Versuchen aus 13,33 Grm. Kaliumchlorat und 1,67 Grm. Braunstein, der vorher mit verdünnter Salpetersäure von allem darin Löslichen befreit und dann scharf geglüht war.

Zur Belebung der Verbrennung wurde bei den an Kohlenstoff ärmeren Salzen, bis zu dem der Valeriansäure, ein Zusatz von Paraffin von 74° Schmelzpunkt gegeben, dessen Wärmewerth mit 11 108 cal. pro Gramm in Rechnung gestellt wurde (s. dies. Journ. Bd. 31, 294). Als weiterer Zusatz diente krystallisirter Milchzucker, dessen Wärmewerth 3663 cal. pro Gramm ist (31, 283). Von der Verwendung der Kerzenstearinsäure, deren wir uns sonst bei der Verbrennung von kohlenstoffarmen Substanzen bedienen, musste hier Abstand genommen werden, weil die Silbersalze durch die ätherische Lösung dieser Säure zersetzt werden. Essigsaures Silber liess beim Verreiben mit einer ätherischen Lösung von Stearinsäure auf das deutlichste den scharfen Geruch der Essigsäure wahrnehmen.

Der Wasserwerth des Calorimeters beträgt 29,4 cal. Die Wasserfüllung 2000 Grm.

Das Thermometer 8b trägt eine willkührliche Scala von der je 100 pp. = 1,4384°.

Die allgemeine Correctionszahl ist jetzt bei galvanischer Zündung = 595 cal. (31, 285).

Alle auf die Verbrennungen bezüglichen Daten finden

Mischung eine Schlacke gebildet, die den entweichenden Gasen den Ausweg versperrt, so entweichen diese bei unserem Apparat ohne jegliches Hinderniss durch die vier, in verschiedenen Höhen der Patrone angebrachten, seitlichen, Oeffnungen, welche in dem Maasse, wie die Verbrennung fortschreitet, frei werden und also als Sicherheitsventile wirken. Das den Glashülsen nachgerühmte Abschmelzen haben wir nur ganz ausnahmsweise, das Aufbauchen des Glases und Platzen der Blase, durch welches die gespannten Gase entweichen, nie beobachtet. Dagegen bleibt die Glashülse in den meisten Fällen während der Verbrennung intact und zerfällt erst beim Zulassen des kalten Wassers. Aus der unverletzten Glashülse können die gespannten Gase aber nicht anders als gewaltsam, mit Stoss, sich einen Ausweg bahnen.

sich in folgender Tabelle vereint. Hinsichtlich der Ableitung der Resultate verweisen wir auf die Beschreibung der Methode § 9[1]), wozu nur noch zu bemerken ist, dass gegenwärtig bei der galvanischen Zündung, wo die Anfangstemperatur erst abgelesen wird, nachdem völlige Temperaturausgleichung aller Theile des Apparates eingetreten ist, die dort mit A und B bezeichneten Correctionen für den Einfluss der umgebenden Luft in Wegfall kommen.

(Siehe Tabelle S. 416 und 417.)

Die Wärmewerthe der Silbersalze, pro Gramm-Molekül berechnet, ergeben sich demnach folgendermaassen:

		Molekulargew.	Wärmewerth
Essigsaures Silber	$C_2 H_3 Ag O_2$	167	191 549 cal.
Propionsaures Silber	$C_3 H_5 Ag O_2$	181	345 529
Buttersaures Silber	$C_4 H_7 Ag O_2$	185	499 590
Valeriansaures Silber	$C_5 H_9 Ag O_2$	209	652 916
Capronsaures Silber	$C_6 H_{11} Ag O_2$	223	806 814
Caprylsaures Silber	$C_8 H_{15} Ag O_2$	251	1 114 189
Caprinsaures Silber	$C_{10} H_{19} Ag O_2$	279	1 422 342
Laurinsaures Silber	$C_{12} H_{23} Ag O_2$	307	1 728 717
Myristinsaures Silber	$C_{14} H_{27} Ag O_2$	335	2 034 790
Benzoësaures Silber	$C_7 H_5 Ag O_2$	229	746 770
Salicylsaures Silber	$C_7 H_5 Ag O_3$	245	694 330

Das benzoësaure und das salicylsaure Silber interessiren uns hier nicht weiter, da die Bestimmungen des Wärmewerthes dieser Salze nur zu dem Zwecke ausgeführt sind, um Material für die Ermittelung der Zahl, welche die Beziehungen der für die Silbersalze gefundenen Werthe zu den gesuchten Werthen für die freien Säuren ausdrückt, zu gewinnen. Führt man die Rechnungen in der oben beschriebenen Weise aus, so ergeben sich für die flüssigen Fettsäuren die in der Tabelle S. 418 aufgeführten Wärmewerthe pro Gramm-Molekül:

[1]) Landw. Jahrb. 13, 538.

	Temperaturdifferenz. PP	Temperaturveränderung während [illegible] PP
Essigsaures Silber.		
2,0 Grm. essigs. Silber + 0,4 Grm. Milchzucker + 0,2 Grm. Paraffin	233,1	— 2,0
2,0 „ „ „ + 0,4 „ „ + 0,2 „ „	232,5	— 2,4
2,0 „ „ „ + 0,4 „ „ + 0,2 „ „	231,8	— 1,9
2,0 „ „ „ + 0,4 „ „ + 0,2 „ „	233,2	— 1,5
Propionsaures Silber.		
1,5 Grm. propions. Siber + 0,25 Grm. Milchz. + 0,1 Grm. Paraffin	195,0	— 2,9
1,5 „ „ „ + 0,35 „ „ + 0,1 „ „	206,4	— 2,5
1,5 „ „ „ + 0,35 „ „ + 0,1 „ „	208,6	— 1,3
1,5 „ „ „ + 0,35 „ „ + 0,1 „ „	207,1	— 1,8
Buttersaures Silber.		
1,5 Grm. butters. Silber + 0,25 Grm. Milchz. + 0,1 Grm. Paraffin	227,2	— 2,0
1,5 „ „ „ + 0,25 „ „ + 0,1 „ „	225,8	— 3,1
1,0 „ „ „ + 0,3 „ „ + 0,15 „ „	206,9	— 2,5
Valeriansaures Silber.		
1,0 Grm. valerians. Silber + 0,3 Grm. Milchz. + 0,1 Grm. Paraffin	206,5	— 2,[illegible]
1,0 „ „ „ + 0,3 „ „ + 0,1 „ „	207,1	— 2,7
1,0 „ „ „ + 0,3 „ „ + 0,1 „ „	205,8	— 3,[illegible]
Capronsaures Silber.		
1,3 Grm. capronsaures Silber + 0,3 Grm. Milchzucker	222,6	— 2,6
1,3 „ „ „ + 0,3 „ „	224,1	— 2,[illegible]
1,3 „ „ „ + 0,3 „ „	222,0	— 3,7
Caprylsaures Silber.		
1,0 Grm. caprylsaures Silber + 0,3 Grm. Milchzucker	213,7	— 2,[illegible]
1,0 „ „ „ + 0,3 „ „	213,9	— 1,[illegible]
1,0 „ „ „ + 0,3 „ „	215,4	— 1,9
Caprinsaures Silber.		
1,0 Grm. caprinsaures Silber + 0,25 Grm. Milchzucker	228,3	2,[illegible]
0,9 „ „ „ + 0,3 „ „	218,1	— 3,[illegible]
0,9 „ „ „ + 0,3 „ „	217,5	— 3,[illegible]
Laurinsaures Silber.		
0,95 Grm. laurinsaures Silber + 0,2 Grm. Milchzucker	231,8	— 2,[illegible]
0,95 „ „ „ + 0,2 „ „	231,4	— 1,[illegible]
0,95 „ „ „ + 0,2 „ „	232,3	— 1,[illegible]
Myristinsaures Silber.		
0,9 Grm. myristinsaures Silber + 0,2 Grm. Milchzucker	235,1	— 1,[illegible]
0,9 „ „ „ + 0,2 „ „	235,5	— 1,[illegible]
0,9 „ „ „ + 0,2 „ „	236,0	— 1,[illegible]
Benzoësaures Silber.		
1,2 Grm. benzoësaures Silber + 0,4 Grm. Milchzucker	207,9	— 1,[illegible]
1,2 „ „ „ + 0,4 „ „	206,8	— 2,[illegible]
1,0 „ „ „ + 0,6 „ „	209,8	— 2,[illegible]
Salicylsaures Silber.		
1,16 Grm. salicyls. Silber + 0,3 Grm. Milchz. + 0,1 Grm. Paraffin	212,8	— 2,[illegible]
1,3 „ „ „ + 0,3 „ „ + 0,1 „ „	224,9	— 2,[illegible]
1,3 „ „ „ + 0,3 „ „ + 0,1 „ „	226,0	— 1,[illegible]

Titrirung des Calorimeterwassers. Grm. KCl in 50 Ccm. I.	II.	III.	Correction f. d. Einfluss der umgebenden Luft während C. cal.	Chlorkalium gebildet. Grm.	Chlorkalium gelöst. Grm.	Correction für ungelöstes Chlorkalium. cal.	Wärmemenge von Substanz und Zusätzen. cal.	von der Substanz. cal.	von 1 Grm. Substanz. cal.	Mittel. cal.
0,0864	0,1124	0,1860	— 3	7,27	3,46	— 229	5977	2290	1145	
),1037	0,1368	0,1845	— 7	7,25	4,15	— 186	5999	2312	1156	1147
),0981	0,1271	0,1850	— 18	7,25	3,92	— 200	5958	2271	1135	
).0981	0,1296	0,1840	— 30	7,22	3,92	— 198	5992	2305	1152	
),0955	0,1317	0,1906	0	7,47	3,82	— 219	4868	2839	1893	
),1215	0,1576	0,1881	— 12	7,43	4,86	— 154	5264	2871	1914	1909
),1175	0,1576	0,1891	— 56	7,46	4,70	— 166	5272	2879	1919	
),1215	0,1576	0,1891	— 32	7,48	4,86	— 157	5261	2868	1912	
),1256	0,1555	0,1886	— 12	7,45	5,02	— 146	5879	3850	2567	
),1251	0,1565	0,1881	+ 17	7,43	5,00	— 146	5867	3838	2559	2562
),1403	0,1733	0,1902	— 4	7,54	5,61	— 116	5324	2559	2559	
),1398	0,1723	0,1922	0	7,61	5,59	— 121	5312	3102	3102	
),1424	0,1723	0,1912	+ 9	7,58	5,70	— 113	5346	3136	3136	3124
),1480	0,1794	0,1907	+ 32	7,57	5,92	— 99	5345	3135	3135	
,1413	0,1672	0,1897	+ 15	7,52	5,65	— 112	5806	4707	3621	
,1342	0,1682	0,1902	— 13	7,53	5,37	— 130	5803	4704	3618	3618
,1337	0,1632	0,1897	+ 43	7,51	5,35	— 130	5798	4699	3615	
,1469	0,1769	0,1921	— 3	7,62	5,88	— 104	5536	4437	4437	
,1444	0,1749	0,1921	— 16	7,62	5,76	— 111	5522	4423	4423	4439
,1413	0,1723	0,1926	— 18	7,63	5,65	— 119	5555	4456	4456	
,1479	0,1677	0,1921	+ 30	7,62	5,92	— 102	5997	5081	5081	
1520	0,1810	0,1916	+ 20	7,61	6,08	— 92	5699	4600	5111	5098
1500	0,1769	0,1916	+ 33	7,61	6,00	— 97	5690	4591	5101	
1510	0,1738	0,1921	+ 14	7,62	6,04	— 95	6090	5357	5639	
1525	0,1718	0,1921	+ 10	7,62	6,10	— 91	6079	5346	5627	5631
1485	0,1703	0,1926	— 4	7,64	5,94	— 102	6080	5347	5628	
1543	0,1757	0,1915	— 6	7,61	6,17	— 86	6200	5467	6074	
1568	0,1752	0,1915	+ 4	7,61	6,27	— 80	6203	5470	6078	6074
1523	0,1752	0,1925	— 6	7,64	6,09	— 93	6195	5462	6069	
1572	0,1776	0,1908	— 9	7,58	6,29	— 77	5384	3919	3266	
489	0,1728	0,1898	+ 26	7,53	5,96	— 94	5373	3908	3257	3261
509	0,1766	0,1913	+ 22	7,60	6,04	— 94	5457	3259	3259	
377	0,1698	0,1903	+ 1	7,54	5,51	— 122	5496	3286	2833	
543	0,1776	0,1893	+ 7	7,52	6,17	— 81	5896	3686	2835	2834
538	0,1776	0,1893	— 24	7,52	6,15	— 82	5896	3686	2835	

		Molekular-gewicht	Wärmewerth cal.	Differenz cal.
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	213 293	
				154 652
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	367 945	
				154 733
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	522 678	
				153 998
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	676 676	
				154 570
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	116	831 246	
				154 359 × 2
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	144	1 139 965	
				154 748 × 2
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	172	1 449 462	
				153 859 × 2
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	200	1 757 181	
				153 708 × 2
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228	2 064 598	
		Mittel der Differenzen		154 275

Zur Controlle der ganzen Zahlenreihe sind die hier ermittelten Werthe, soweit es thunlich ist, mit den durch Verbrennung der freien Säuren gefundenen Werthen zu vergleichen.

	Wärmewerth aus dem Silbersalz	Freie Säure	
Capronsäure, flüssig	831 246	830 212	= 100 : 99,9
Caprinsäure „	1 449 462	1 455 636	= 100 : 100,4
Laurinsäure „	1 757 181	1 756 338	= 100 : 99,9
Myristinsäure „	2 064 598	2 064 649	= 100 : 100,0

Und benutzen wir die als Mittel aller Differenzen gefundene Zahl 154 275, um von der festen Laurinsäure aufwärts steigend die Werthe für die übrigen festen Säuren zu berechnen, so kommen wir zu folgenden Werthen:

		Berechnet	Gefunden	
Laurinsäure, fest	$C_{12}H_{24}O_2$		1 747 600	
Myristinsäure „	$C_{14}H_{28}O_2$	2 056 150	2 053 824	= 100: 99,9
Palmitinsäure „	$C_{16}H_{32}O_2$	2 364 700	2 361 856	= 100: 99,9
Stearinsäure „	$C_{18}H_{36}O_2$	2 673 250	2 677 834	= 100: 100,2

Die grosse Uebereinstimmung dieser Zahlen liefert den Beweis für die Zulässigkeit der von uns angewandten Methode der Ableitung der Werthe. Bei all den Säuren, für welche directe Bestimmungen des Wärmewerthes vorliegen, nähern sich die aus den Silbersalzen abgeleiteten Zahlen noch mehr den gefundenen Verbrennungswärmen der

freien Säuren, als dies bei unseren früheren Rechnungen der Fall war. Andererseits wird durch die vollkommene Gleichmässigkeit, welche sich in den Differenzen der einzelnen Glieder der ganzen Reihe der flüssigen Säuren zeigt, der Nachweis geliefert, dass die Verbrennungswärmen von der Essigsäure bis zur Valeriansäure ebenso wenig mit Fehlern behaftet sind, wie die der kohlenstoffreicheren Säuren, deren Werthe wir direct controlliren konnten. Es wird demnach auch der Wärmewerth der Ameisensäure, für welche wir keine Bestimmung ausführen konnten, weil das ameisensaure Silber sich beim Erwärmen mit lebhafter Explosion zersetzt, sich von dem der Essigsäure um den Betrag von 154 275 cal. unterscheiden, und es kann derselbe zu 59 018 cal. angenommen werden.

Nach Berthelot[1]) ist die Bildungswärme der Ameisensäure

$$C\,(\text{Diamant}) + H_2 + O_2 = CH_2O_2\,(\text{flüssig}) + 93\,000 \text{ cal.}$$

Hieraus leitet sich die Verbrennungswärme 70 000 cal. ab.

Für die Essigsäure giebt Berthelot[2]) den Werth 199 400 cal. als Verbrennungswärme. Hiernach würde die Differenz zwischen den beiden homologen Säuren nur 129 400 cal. betragen. Da aber eine so geringe Differenz zwischen zwei homologen Verbindungen noch niemals beobachtet worden ist, so muss die Richtigkeit dieser Zahlen bezweifelt werden.

Die glänzendste Bestätigung für die Richtigkeit der von uns abgeleiteten Zahl für den Wärmewerth der Ameisensäure und damit für den der ganzen Reihe der homologen Säuren ergiebt sich aus der Bestimmung von Thomsen[3]), welcher die Verbrennungswärme dieser Säure auf nassem Wege, durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium, bestimmte und für dieselbe 60 193 cal. fand. Beide auf gänzlich verschiedenem Wege gewonnenen Zahlen decken einander vollständig, und hiermit ist der sichere Beweis erbracht, dass die ganze Reihe der homologen Säuren, von der Ameisen-

1) Ann. Chim. Phys. [5] 5, 317.
2) Das. [5] 23, 200.
3) Ber. Berl. chem. Ges. 5, 957.

säure bis zur Stearinsäure hin, und höchst wahrscheinlich über dieselbe hinaus, eine gleichmässig verlaufende Kette bildet, deren einzelne Glieder, bei gleichem Aggregatzustand, sich in ihrem Wärmewerth um die unveränderliche Grösse von 154 275 cal. von einander unterscheiden.

Fünfte Abhandlung.

Ueber die thermochemischen Beziehungen der Säuren und Alkohole der Fettsäurereihe;

von

F. Stohmann.

Da beim Uebergange der normalen Alkohole in die Säuren der Fettsäurereihe ein einfacher Austausch von zwei Wasserstoffatomen der CH_2OH Gruppe gegen ein Sauerstoffatom, unter Bildung der Carboxylgruppe stattfindet, so muss dieser, bei allen Gliedern der homologen Reihe sich wiederholende Process mit einer bestimmten Wärmetönung verbunden sein, deren Grösse sich aus der Differenz der Verbrennungswärmen der Alkohole und der Säuren ergiebt. Nachdem durch die vorstehende Untersuchung die Wärmewerthe der ganzen Reihe der fetten Säuren festgestellt waren, lag es nahe, die zwischen den Säuren und Alkoholen obwaltenden Beziehungen näher zu untersuchen, um so mehr, da in neuerer Zeit die Verbrennungswärme einer Reihe von Alkoholen ermittelt worden ist. Als Material benutzen wir für:

Methylalkohol, die Bestimmung von Favre und Silbermann.[1]) Die für den Methylalkohol angenommene Zahl kann auf grosse Zuverlässigkeit keinen Anspruch machen, da sie aus vier Verbrennungen abgeleitet ist, deren Einzel-

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 34, 434.

bestimmung in den Grenzen von 5230 bis 5380 cal. pro Gramm variiren.

Aethylalkohol, Angaben von Berthelot und Ogier.[1]) Nach diesen ist die Bildungswärme des Aethylalkohols aus seinen Elementen: $C_2 + H_6 + O = C_2H_6O$ flüssig ... + 70,5 Cal. und demnach die Verbrennungswärme 324 500 cal.

Propylalkohol, Butyl-, Amyl- und Caprylalkohol, Bestimmungen von Louguinine.[2])

Cetylalkohol, unsere eigenen Bestimmungen.[3]) Um den festen Cetylalkohol mit den flüssigen Alkoholen vergleichen zu können, muss dessen Schmelzwärme zu seiner Verbrennungswärme hinzugerechnet werden. Die Schmelzwärme des Cetylalkohols ist von Favre und Silbermann[4]), ohne Angabe der Methode, zu 29,2 cal. pro Gramm bestimmt worden. Unter Benutzung dieser Zahl wird die Verbrennungswärme des flüssigen Cetylalkohols 2 511 282 cal. pro Gramm-Molekül.

Hiernach haben die bekannten Glieder der homologen Reihe folgende Werthe:

		cal.	Differenz.
Methylalkohol	CH_4O	169 830	
			154 670
Aethylalkohol	C_2H_6O	324 500	
			155 813
Propylalkohol	C_3H_8O	480 313	
			156 393
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	636 706	
			156 917
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	793 623	
			156 159 × 3
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	1 262 100	
			156 148 × 8
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	2 511 282	
	Mittel der Differenzen		156 097

Die Differenzen für je ein CH_2 sind daher in der homologen Reihe der Alkohole annähernd ebenso gleichmässig, wenn man von der der ersten beiden Glieder absieht, wie in der Fettsäurereihe. Aber während das Mittel der Differenzen hier 156 097 cal. beträgt, ist es dort nur 154 275.

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 23, 208.
[2]) Das. [5] 21, 139; Compt. rend. 92, 525.
[3]) Dies. Journ. [2] 31, 303.
[4]) Ann. Chim. Phys. [3] 34, 436.

Die CH_2 Gruppe hat in der Alkoholreihe einen um 1822 cal. höheren Werth als in der Säurereihe.

Vergleichen wir nunmehr den Wärmewerth der Alkohole mit den zugehörigen Säuren:

Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	2 511 282	cal.
Palmitinsäure[1])	$C_{16}H_{32}O_2$	2 374 144	„
	Differenz	137 138	cal.
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	1 262 100	cal.
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	1 139 965	„
	Differenz	122 135	cal.
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	793 623	cal.
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	676 676	„
	Differenz	116 947	cal.
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	636 706	cal.
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	522 678	„
	Differenz	114 028	cal.
Propylalkohol	C_3H_8O	480 313	cal.
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	367 945	„
	Differenz	112 368	cal.
Aethylalkohol	C_2H_6O	324 500	cal.
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	213 293	„
	Differenz	111 207	cal.
Methylalkohol	CH_4O	169 830	cal.
Ameisensäure	CH_2O_2	59 018	„
	Differenz	110 812	cal.

Auf den ersten Blick sind diese Differenzen unter einander so weit von einander abweichend, dass man versucht sein könnte, den Zahlen jede Zusammengehörigkeit abzusprechen. Bei genauerer Betrachtung erweisen sie sich aber als eine regelmässig von den kohlenstoffärmeren zu den

[1]) Die Schmelzwärme der Palmitinsäure ist hier, wie in der vorigen Abhandlung bei allen Säuren, zu 48 cal. pro Gramm angenommen.

kohlenstoffreicheren Verbindungen fortschreitende Zahlenreihe, deren Differenzen Multipla der Differenz des Werthes sind, welchen die CH_2 Gruppe in der Alkohol- und Säurereihe hat. Denn:

137 138 –	16 × 1822 =	107 986
122 135 –	8 × 1822 =	107 559
116 947 –	5 × 1822 =	107 837
114 028 –	4 × 1822 =	106 740
112 368 –	3 × 1822 =	106 902
111 207 –	2 × 1822 =	107 563
110 812 –	1 × 1822 =	108 990
	Mittel	107 654

Bei dieser Uebereinstimmung der Zahlen ist es gestattet, den sich ergebenden Mittelwerth zu benutzen, um für die Wärmetönung, welche beim Uebergange der Alkohole in Säuren stattfindet, einen Ausdruck zu finden.

Dieser wird ganz allgemein:

$$C_nH_{2n+2}O + O_2 = C_nH_{2n}O_2 + H_2O \ldots$$
$$+ 107\,654 + (n \times 1822).$$

Selbstverständlich lässt sich dieser Werth benutzen, um aus dem bekannten Wärmewerth der Säuren den der Alkohole abzuleiten.

So z. B.:

Ameisensäure zum Methylalkohol

59 018 + 107 654 + 1 . 1822 =	168 494;	gef.	169 830
	100	:	100,8

Essigsäure zum Aethylalkohol

213 293 + 107 654 + 2 . 1822 =	324 591;	gef.	324 500
	100	:	100,0

Propionsäure zum Propylalkohol

367 945 + 107 645 + 3 . 1822 =	481 056;	gef.	480 313
	107	:	99,8

Buttersäure zum Butylalkohol

522 678 + 107 645 + 4 . 1822 =	637 611;	gef.	636 706
	100	:	99,9

Valeriansäure zum Amylalkohol

676 676 + 107 645 + 5 . 1822 =	793 431;	gef.	793 623
	100	:	100,0

Caprylsäure zum Caprylalkohol

1 139 965 + 107 645 + 8 . 1822 = 1 262 186; gef. 1 262 100
100 : 100,0

Palmitinsäure zum Cetylalkohol (beide flüssig)

2 374 144 + 107 645 + 16 . 1822 = 2 510 941; gef. 2 511 282
100 : 100,0

Palmitinsäure zum Cetylalkohol (beide fest)

2 361 856 + 107 645 + 16 . 1822 = 2 498 653; gef. 2 504 216
100 : 100,2

Die verhältnissmässig weite Abweichung beim Methylalkohol kann nicht befremden, da, wie oben erwähnt, die gefundene Verbrennungswärme auf unsicheren Daten beruht. Leitet man aus der berechneten Zahl den Wärmewerth pro Gramm ab, so ergiebt sich dieser zu 5265 cal., während die Zahlen der Versuche von Favre und Silbermann innerhalb der Grenzwerthe 5230 und 5380 cal. liegen.

Bei der Uebereinstimmung aller sonstigen Zahlen lässt sich hiernach der Wärmewerth sämmtlicher homologen Alkohole der Fettsäurereihe durch einfache Rechnung aus den Wärmewerthen der Säuren, ableiten, und man erhält dann zwischen den einzelnen Gliedern der Alkoholreihe ebenso regelmässige Differenzen, wie wir sie in der Reihe der Säuren nachgewiesen haben:

		cal.	Differenz.
Methylalkohol	CH_4O	168 494	
			156 097
Aethylalkohol	C_2H_6O	324 591	
			156 465
Propylalkohol	C_3H_8O	481 056	
			156 555
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	637 611	
			155 820
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	793 431	
			156 252 × 3
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	1 262 186	
			156 094 × 8
Cetylalkohol (flüssig)	$C_{16}H_{34}O$	2 510 941	
		Mittel der Differenzen	156 163

Wir behalten uns vor, die gleiche Untersuchung auf die Säuren, Aldehyde und Alkohole der aromatischen Reihe auszudehnen.

Leipzig, 15. August 1885.

Apparate für chemische Laboratorien;

von

Dr. Joh. Walter.

Exsiccator mit Heizvorrichtung.

Die in Liebig's Annal. d. Chemie 1885 Bd. 228, S. 305 von R. Anschütz gemachte Mittheilung über einen geheizten Exsiccator, welche ich verspätet gelesen habe, veranlasst mich, eine von mir schon vor etwa fünf Jahren benutzte ähnliche Vorrichtung, welche dem gleichen Zwecke dient, hier zu skizziren. Es liegt durchaus nicht in meiner Absicht, irgendwelche Prioritätsansprüche zu erheben, ich beschreibe vielmehr die von mir verwendeten Apparate nur deshalb, weil dieselben in ihrer Ausführung von den Anschütz'schen theilweise verschieden und für manche Zwecke vielleicht vortheilhafter sind.

Zuerst verwendete ich zur Erwärmung von im Exsiccator befindlichen Substanzen ein miteingestelltes vorgewärmtes Sandbad; obgleich dasselbe für sehr viele Zwecke recht gute Dienste leistet, so ist dessen Wärmevorrath doch bald erschöpft, weil man es in vielen Fällen nicht sehr heiss machen darf. Ebenso ist dessen Wärme auch nicht zum Eindampfen grösserer Flüssigkeitsmengen im Vacuum ausreichend; letztere Operation geht ja sehr leicht von Statten, wenn man in Kolben arbeitet, doch die getrockneten Substanzen sind dann oft nur sehr schwer aus diesen zu entfernen, so dass der Wunsch herantritt, die Vacuumverdampfung in Schalen oder Bechergläsern vornehmen zu können. Für diesen Zweck hatte ich mir die in Fig. 1 u. 2 (Tafel IV) skizzirten Apparate construirt; ersterer benutzt die in Laboratorien immer vorhandene kleinere, letzterer die jetzt auch häufig anzutreffende grosse Exsiccatorform. In meinen Apparaten hatte ich diese benutzt, wie man sie gewöhnlich zur Hand hat, und nur noch einige Oeffnungen durch das Glas bohren lassen; Anbringung von Tubulaturen gleich von der Glashütte aus ist aber empfehlenswerther. Die Einrichtung von Fig. 1 empfiehlt

sich, wenn man eine längere Reihe von Versuchen in demselben Gefässe, Schale, Tiegel oder Becherglas auszuführen hat; man wickelt dann ein dünnes Blei- oder Zinnrohr (wie solche zu pneumatischen Läutwerken verwendet werden) dicht um das Gefäss, hängt die einzelnen Windungen eventuell noch mit etwas dünnem Draht zusammen und stellt das Ganze auf einen Untersatz in den Exsiccator. Die Röhre wird entsprechend länger genommen und die beiden Enden durch die beiden seitlichen Tubulaturen gesteckt, wo dann die abschliessenden Kautschukstopfen darüber gestreift werden. Da man besonders bei grösseren Exsiccatoren in die Lage kommt, heute dieses, morgen ein anders geformtes Gefäss einzustellen, und es unbequem ist, jedesmal auch die Heizschlange wechseln zu müssen, so habe ich es hierfür besser gefunden, ein Sandbad durch den die Heizschlange passirenden Dampf zu erwärmen und erst in dieses den Gegenstand zu stellen. Man macht die Einrichtung entweder mit Schlange, wie Fig. 1, und stellt in diese eine metallene Schale als Sandbad, oder man lässt, wie Fig. 2 zeigt, zwei Kupferschalen, welche einen Abstand von etwa 10 Mm. haben, mit ihren oberen Rändern zusammenlöthen. Die Dampfeinströmung erfolgt oben, die Ausströmung unten durch den mit einem Ausschnitt versehenen Untersatz. Die Röhren, welche durch die Kautschukstopfen gehen, macht man am besten separirt von der Heizvorrichtung und verbindet sie innerhalb des Apparates durch Kautschuk oder Löthung mit jener. Blei- oder Zinnrohr ist für diese Durchführungsstücke nicht gut, besser Kupfer oder noch besser Glas, doch springt letzteres leicht, wenn man mit Wasserdampf arbeitet. Nimmt man Metallrohrstücke, so löthet man zweckmässig aussen auf diese ein halbkugelförmig ausgeschlagenes Kupferblättchen, *c*, in Fig. A (Taf. IV), welches dann mit seinen scharfen Rändern gegen den Kautschukstopfen gezogen wird und eine weitere Dichtungsfläche bildet. Da Kautschukstopfen um die geheizten Röhren herum immer mehr oder weniger — je nach der Qualität des Kautschuks und der angewendeten Wärme — weich und undicht werden, so dürfte es sich, für den Fall eine Apparatenwerkstätte die Ausführung derartiger Exsicca-

toren an die Hand nehmen wollte, empfehlen, zur Dichtung Stopfbüchsenpackung, wie solche an Luftpumpenglocken angebracht werden, zu verwenden und Asbest als Verpackungsmaterial.

Beide Exsiccatorconstructionen habe ich auf Taf. IV so skizzirt, wie dieselben zur Vacuumeindampfung von grösseren Flüssigkeitsmengen dienen können; bei Fig. 1 lässt man die Lösung durch den Trichter in dem Masse eintropfen, wie dieselbe verdampft; bei Fig. 2 wird dieselbe ebenso, durch einen Glashahn regulirbar, direct aus einem Becherglase eingesogen. Die Verbindungen mit der Luftpumpe werden bei *m* bewirkt, und zweckmässiger Weise eine besondere Tubulatur hierfür am unteren Exsiccatortheile angebracht, nicht aber, wie es gewöhnlich der Fall ist. Ist man mit dem Eindampfen fertig, so lässt man noch einen getrockneten schwachen Luftstrom (so dass er das Vacuum nicht besonders beeinträchtigt) durch die Röhren, welche erst die Flüssigkeit zuführten und nun etwas weiter heruntergeschoben werden, eintreten, was das Trocknen sehr befördert. Schwefelsäure als Absorptionsmittel für die Wasserdämpfe hat man bei geheizten Exsiccatoren nicht immer nöthig, die Trocknung geht sonst sehr gut von statten; muss man dieselbe aber doch benutzen, so nimmt man hierfür ein ringförmiges Blei- oder Porzellangefäss und stellt den Untersatz des Heizapparates in die mittlere Oeffnung desselben. Dampft man viel Flüssigkeit ein, so giebt man natürlich nicht die Schwefelsäure gleich mit in den Apparat, sondern lässt dieselbe erst für die eigentliche Trocknung durch ein mit Hahn versehenes Rohr, welches in einer der Tubulaturen mit befestigt ist, einsaugen; auch das obere Rohr, durch welches man anfangs die Flüssigkeit eintreten lässt, kann man dazu benutzen, wenn man es entsprechend biegt und es dann für jeden der beiden Zwecke im Kautschukstöpsel so dreht, dass die untere Oeffnung einmal über das Verdampfungsgefäss, das anderemal über die Schwefelsäureschale kommt.

Die Wärme in dem Heizkörper wird durch die Dämpfe irgend einer Flüssigkeit von passendem Siedepunkt erzeugt; erwärmte Flüssigkeiten, wie Anschütz empfiehlt, sind nicht

praktisch, da dieselben nicht die gebundene Wärme der Dämpfe enthalten. Meist genügt Wasserdampf; muss man zu einem anderen Mittel, von niedrigerem oder höherem Siedepunkt, greifen, so richtet man den Apparat automatisch wirkend ein, nämlich dass die Dämpfe hinter der Heizvorrichtung durch einen kleinen bleiernen Schlangenkühler, welcher nur wenig Raum erfordert, vollständig condensirt werden und die Flüssigkeit dann durch ein ∽förmig gebogenes Trichterrohr wieder in das Verdampfungsgefäss zurückgelangt.

Tropftrichter.

Bei den gewöhnlichen Tropftrichtern ist es oft wünschenswerth, dieselben mit ihrer unteren Spitze in die Flüssigkeit eintauchen und die zulaufende Lösung bis auf den Boden des Gefässes gelangen zu lassen; man kann dann aber die Schnelligkeit des Einlaufens nicht genau reguliren, weil man die Tropfenbildung nicht mehr sieht, ohne noch eine Trichterröhre einschalten zu müssen. Ich richte mir nun gleich die kleinen Glashahntrichter für diesen sehr oft vorkommenden Zweck in der Weise ein, wie Fig. 3 (Taf. IV) zeigt: unterhalb des Glashahnes ist um die Abtropfröhre *b* eine kleine Kugel *a* geblasen, und diese gestattet, dass man das Abtropfen immer beobachten und nach diesem die Operation reguliren kann, auch wenn der untere Theil in eine Flüssigkeit oder einen undurchsichtigen Apparat hineinragt.

In Fig. 4 (Taf. IV) ist die Verwendung dieses Trichters gezeichnet, wie er sich bei Gasentwickelungen, zum Einlaufen der Säure u. s. w. empfiehlt. Die von dem Trichter abwärts gehende Röhre ist noch bei *m* zu einer kleinen Kugel aufgeblasen, welche etwas kleiner ist als die lichte Weite der übergeschmolzenen Röhre. Die Säure u. s. w. fliesst durch den Tropftrichter bis auf den Boden der Röhre, steigt dann wieder und fliesst entweder direct in die Flüssigkeit, welche zur Reaction kommt, oder nach aussen an r

herunter und tropft unter dieser Röhre ab. Das entwickelte Gas gelangt durch die Löcher *d* in den oberen Theil der äusseren Röhre und entweicht durch das zur Verbindung dienende Rohrstück *v*.

Das Ganze wird durch die punktirt gezeichneten Stopfen *b* in dem Kolbenhals befestigt. Gegenüber der gewöhnlichen ∽ förmigen Einlaufröhre besitzt diese den Vortheil eines ganz gleichmässigen Eintropfens, wodurch leicht ein constanter Gasstrom ohne besondere Beaufsichtigung der Apparate erzielt wird; auch läuft aus dieser Gasentwickelungsröhre nicht die den Verschluss bildende Flüssigkeitssäule ganz ab, wie bei den Tropftrichtern. Das untere Ende von *c* kann, ohne ein Verstopfen befürchten zu müssen, bis auf den Boden der Gasentbindungsgefässe reichen, wenn sich nur die Löcher *n* über der sich gewöhnlich am Boden sammelnden Schlammschicht befinden.

Basel, im Juli 1885.

Kleine Mittheilungen;

von

E. von Meyer.

Einfache Darstellung von Anissäure.

Die künstliche Gewinnung von Anissäure durch Einwirkung von Jodmethyl auf Paraoxybenzoësäure in alkalischer Lösung etc. ist umständlich, auch kostspielig. Der Gedanke liegt nahe, die Darstellung derselben durch Wechselwirkung von basisch-paraoxybenzoësaurem Kali und methylätherschwefelsaurem Kali zu versuchen, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OK}{COOK} + SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{OK} = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{COOK} + SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OK}{OK}.$$

Herr P. Richter (aus Freiberg) hat in dieser Richtung Versuche angestellt.

Das basisch-paraoxybenzoësaure Kali lässt sich leicht durch Erhitzen von salicylsaurem Kali auf 220° bereiten[1]) oder man löst Paraoxybenzoësäure in der nöthigen Menge Kalilauge auf. Zu der Lösung des Salzes fügt man einen Ueberschuss von methylätherschwefelsaurem Kali, dampft, zuletzt unter fleissigem Umrühren, zur Trockne und trägt den Rückstand in verdünnte heisse Salzsäure ein. Der entstehende Niederschlag wird aus Wasser, welchem wenig Alkohol zugesetzt ist, umkrystallisirt. Für den Fall, dass die Reaction unvollständig war, empfiehlt es sich, die getrocknete Fällung mit Chloroform zu behandeln, welches die etwa noch vorhandenen Paraoxybenzoësäure nicht aufnimmt; den nach Abdestilliren der Chloroformlösung bleibenden Rückstand krystallisirt man, wie oben, um und erhält so chemisch reine Anissäure. Die Ausbeute daran ist gut.

Ueber ein im käuflichen Phenylhydrazin enthaltenes Produkt.

Herr Pfitzinger hat die Beobachtung gemacht, dass beim Vermischen von Phenylhydrazin mit Benzol aus der klaren Lösung, zumal nach dem Umrühren derselben, ein krystallinischer Körper ausgeschieden wird. Dass derselbe ein das Phenylhydrazin verunreinigendes Produkt ist, liegt auf der Hand. Sowohl das von Kahlbaum bezogene, als das von den Farbwerken zu Höchst in liberalster Weise zur Verfügung gestellte Phenylhydrazin zeigte die Abscheidung obigen Körpers. Derselbe bildet kleine, fettig anzufühlende Blättchen, ist schwefelhaltig, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Benzol; er schmilzt bei 96°. Höchst unbeständig, zersetzt er sich sogar schon durch Liegen an der Luft und lässt sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen; wenn eine Lösung desselben in Aceton selbst bei gewöhn-

[1]) Vergl. Ost, dies. Journ. [2] 11, 24.

licher Temperatur verdunstet, hinterbleibt ein dunkles, stark nach Phenylmercaptan riechendes Oel. — In Natronlauge löst er sich mit blassrother Farbe; durch Salzsäure wird aus dieser Lösung ein schmutzig grüner Niederschlag gefällt. Im Rohre mit Salzsäure auf 230° erhitzt, spaltet die Verbindung ihren Schwefel z. Thl. als Schwefelkohlenstoff ab. Die Zusammensetzung dieses eigenthümlichen Nebenproduktes, über welches sich bisher in der chemischen Literatur keine Angabe findet, ist von Hrn. Pfitzinger noch nicht sicher ermittelt; derselbe wird seine vollständigeren Beobachtungen später mittheilen.

Leipzig, im August 1885.

Ueber einige Methylenverbindungen;

von

L. Henry.[1])

Methylenchlorbromid: CH_2ClBr, entsprechend dem Aethylenchlorbromid, durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf das Methylenchlorjodid[2]) dargestellt, ist eine angenehm ätherisch riechende, leicht bewegliche und farblose Flüssigkeit, lichtbeständig. Dasselbe siedet bei 68°—69°, hat die normale Dampfdichte (gef. 4,43; berechn. 4,47) und bei 19° das specif. Gewicht 1,9907.

Methylenbromjodid: CH_2BrJ wird durch Behandeln von Methylenjodid mit einer unzureichenden Menge Brom oder besser Bromjod gebildet und durch Rectificiren des Produktes rein gewonnen; seine Siedetemperatur: 138°—140° liegt zwischen der des Methylenjodids (180°) und des Methylenbromids (98°). Das Methylenbromjodid ist eine farb-

---

[1]) Aus Compt. rend. **101**, 599.

[2]) Silva, Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1470.

lose, am Licht jedoch sich dunkelroth färbende Flüssigkeit von 2,926 specif. Gewicht (bei 17°); seine Dampfdichte wurde zu 7,65 bestimmt (berechnet 7,63).

Diäthoxylmethan, $CH_2\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$, dem Methylal, $CH_2\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}\right.$, homolog, entsteht durch Wechselwirkung von Methylenjodid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Es ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von angenehmem, eigenthümlichem Geruch, hat bei 16,7° 0,8275 spec. Gewicht und siedet zwischen 82° und 83° (unter normalem Druck von 760 Mm.); seine Dampfdichte wurde ermittelt zu 3,44, während die berechnete 3,59 ist. In Wasser löst sich dasselbe kaum, in Chlorcalciumsolution gar nicht. Mit dem Diäthoxylmethan ist die Reihe der äthoxylirten Derivate des Methans vollständig, wie sich aus folgender Zusammenstellung derselben (nebst zugehörigen Siedetemperaturen) ergiebt:

	Siedepunkt.
Aethoxylmethan, Methyläthyläther: $CH_3OC_2H_5$	11°
Diäthoxylmethan (Aethylal): $CH_3\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$	82°— 83°
Triäthoxylmethan, Orthoameisensäureäther: $CH(OC_2H_5)_3$	145°—146°
Tetraäthoxylmethan, Orthokohlensäureäther: $C(OC_2H_5)_4$	158°—159°

Zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kürbiskeimlinge;

von

E. Schulze.

Für die Erforschung der Umwandlungen, welche die stickstoffhaltigen Pflanzenbestandtheile im pflanzlichen Stoffwechsel erleiden, bilden bekanntlich die Keimlinge sehr geeignete Objekte. In den ungekeimten Samen finden sich als stickstoffhaltige Reservestoffe Eiweisssubstanzen in grosser Quantität vor, während Stickstoffverbindungen anderer Art daneben nur in verhältnissmässig geringen Mengen vorhanden sind; Keimpflanzen, welche sich eine Zeit lang unter Lichtabschluss entwickelt haben, enthalten dagegen in beträchtlicher Quantität Produkte der regressiven Stoffmetamorphose (Amide u. s. w.) — Substanzen, welche aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen, insbesondere aus den Eiweissstoffen der Samen sich während der Keimung gebildet haben. Man darf vermuthen, dass Umwandlungen, wie sie in keimenden Samen vorgehen, auch in den späteren Vegetationsstadien der Pflanzen die stickstoffhaltigen Pflanzenbestandtheile betreffen; für die Erforschung dieser Umwandlungen liegen aber bei den im Dunkeln gezogenen Keimpflanzen die Verhältnisse deshalb besonders günstig, weil in diesen die Umwandlungsprodukte in relativ grosser Menge sich vorfinden (insbesondere in den Keimlingen stickstoffreicher Samen), weil ferner hier nicht wie in den grünen Pflanzentheilen durch das Dazwischentreten des Assimilationsprocesses eine verwickeltere Sachlage geschaffen wird.

Für die von meinen Mitarbeitern und mir in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen haben neben den Keimlingen der gelben Lupine hauptsächlich die Kürbiskeimlinge als Objekt gedient. Die mit letzteren erhaltenen Ergebnisse sind in einer Abhandlung zusammengestellt worden, welche ich in Verbindung mit J. Barbieri in

dieser Zeitschrift[1]) früher veröffentlicht habe. Diese Arbeit zeigt manche Lücken und manche Unvollkommenheiten — was leicht erklärlich ist, wenn man bedenkt, dass sie einen der ersten Versuche bildet, welche zur Erforschung der mit dem Keimungsvorgang verbundenen Umsetzung der stickstoffhaltigen Samenbestandtheile gemacht wurden. Dies veranlasste mich, die Untersuchung zu wiederholen. Ich wurde dabei aufs Beste unterstützt von den Herren Dr. E. Bosshard und E. Steiger, insbesondere haben dieselben die erforderlichen quantitativen Bestimmungen fast ohne Ausnahme ausgeführt.

Ehe ich die nun gewonnenen Resultate mittheile, will ich die früher erhaltenen kurz recapituliren. In der von J. Barbieri und mir publicirten Arbeit wurde nachgewiesen, dass man aus dem Saft der Kürbiskeimlinge Glutaminsäure abscheiden kann, nachdem man denselben zuvor mit einer Mineralsäure erhitzt hat. Da bei letzterem Vorgange auch ein Ammoniaksalz entsteht, so musste es für höchst wahrscheinlich erklärt werden, dass in den genannten Keimlingen ein Homologes des Asparagins, das Glutamin enthalten sei; doch konnte diese Annahme nicht sicher bewiesen werden, weil es nicht gelang, ein solches Amid aus dem Saft zur Abscheidung zu bringen. Neben Glutaminsäure erhielten wir auch ein wenig Asparaginsäure, deren Entstehung wir auf einen Gehalt der Keimlinge an Asparagin zurückführten; die letztere Annahme wurde dadurch fast zur Gewissheit erhoben, dass wir wenigstens in einem Falle Asparagin aus den Keimlingen zur Abscheidung bringen konnten. Ferner vermochten wir aus den Kürbiskeimlingen Tyrosin und einen im Verhalten mit Leucin übereinstimmenden Stoff zu gewinnen. Endlich konnten wir es sehr wahrscheinlich machen, dass bei der Zersetzung der Eiweisssubstanz der Kürbissamen ausserhalb des Organismus durch Salzsäure die einzelnen Amidosäuren in einem ganz anderen Mengenverhältniss entstehen, als bei der Spaltung jener Eiweisssubstanz in den Keimlingen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 385—418. Kurze Mittheilungen über die Ergebnisse sind in den Ber. Berl. chem. Ges. 11, 710 u. 1233 gemacht worden.

Oben ist gesagt worden, dass der früheren Arbeit einige Mängel anhaften; es wird zweckmässig sein, dieselben näher zu bezeichnen. Erstens ist der Nachweis für das Vorhandensein von Glutamin in den Keimlingen in der früheren Arbeit nicht mit Sicherheit geführt worden; ferner haben wir das Leucin nicht in ganz reinem Zustande erhalten und konnten dasselbe daher auch nicht ganz sicher identificiren; endlich sind die quantitativen Bestimmungen, durch welche wir uns über den Gehalt der Keimlinge an Glutamin und an Ammoniak Aufschluss zu verschaffen suchten (Bestimmungen, für deren exacte Ausführung freilich auch jetzt noch die Mittel mangeln), mit Fehlern behaftet; diese Fehler entsprangen zum grossen Theil dem Umstande, dass wir über das Verhalten des damals noch nicht isolirten Glutamins gegen die bei jenen Bestimmungen zur Anwendung kommenden Reagentien keine genügende Kenntniss besassen.[1])

Durch die späteren Untersuchungen, deren Ergebnisse ich im Folgenden mittheile, ist der Nachweis für das Vorhandensein von Glutamin, Asparagin, Leucin und Tyrosin in den Kürbiskeimlingen weit vollständiger geführt worden als früher. Wir haben daneben noch einige andere stickstoffhaltige Stoffe in den genannten Keimlingen auffinden und die Quantitätsbestimmungen auf eine bessere Grundlage bringen können.

Die Kürbissamen, welche wir für unsere Versuche verwendeten, waren aus der Handlung von Metz & Comp. in Steglitz bei Berlin bezogen und gehörten zwei verschiedenen, vom Lieferanten als „Feldkürbis“ und „grosser gelber Speisekürbis“ bezeichneten Sorten an; vorzugsweise kam die erstere Sorte zur Verwendung. Bestimmungen des Stickstoff- und des Fettgehaltes in den entschälten Samen dieser Sorte gaben folgende Zahlen:

Gesammtstickstoff	5,93 %	der Samentrockensubstanz
Fett	52,00 „	„ „

---

[1]) Wir glaubten annehmen zu dürfen, dass das Verhalten des Glutamins demjenigen des Asparagins völlig analog sei, was aber nach unseren jetzigen Kenntnissen als nicht ganz zutreffend zu bezeichnen ist.

Bei der Analyse der für unsere früheren Versuche verwendeten Samensorten waren folgende Zahlen gefunden worden[1]):

	Sorte A.	Sorte B.	
Gesammtstickstoff	5,96 %	5,78 %	der Samentrockensubstanz
Fett (Aetherextract)	52,00 „	53,60 „	„ „

Demnach scheint die Zusammensetzung der entschälten Kürbissamen eine ziemlich constante zu sein. Dass „nicht eiweissartige“ lösliche Stickstoffverbindungen in den ungekeimten Samen nur in sehr geringer Menge vorhanden sind, ist in unserer früheren Arbeit nachgewiesen worden.

Die Keimlinge wurden in grossen mit Flusssand gefüllten Kästen aus Zinkblech in einem verdunkelten Zimmer gezogen (einige Vegetationen in irdenen, gleichfalls mit Sand gefüllten Töpfen); sie wurden mit destillirtem Wasser begossen.

Der Uebersichtlichkeit halber widme ich in Folgendem jedem der in den Keimlingen von uns aufgefundenen stickstoffhaltigen Bestandtheile einen mit besonderer Ueberschrift versehenen Abschnitt.

Glutamin.

Nachdem wir gefunden hatten, dass aus dem Rübensaft das Glutamin durch Ausfällung mittelst salpetersaurem Quecksilberoxyds gewonnen werden kann, versuchten wir, es nach dem gleichen Verfahren aus Kürbiskeimlingen darzustellen. Die frischen Keimlinge wurden unter Zusatz von Sand zerrieben, der Saft durch Auspressen und darauf folgendes Auswaschen mit Wasser gewonnen. Die so erhaltene Flüssigkeit versetzten wir mit Bleiessig in schwachem Ueberschuss, entfernten die dadurch hervorgebrachte Fällung durch Filtration und fügten zum Filtrat eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd.[2]) Es entstand ein starker weisser

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 392.

[2]) Zur Darstellung dieser Lösung wurde ein krystallinisches Präparat von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit kaltem Wasser behandelt und das ungelöst bleibende basische Salz durch Filtration entfernt.

Niederschlag, welcher abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen, sodann in Wasser aufgerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit neutralisirten wir mit Ammoniak und dunsteten sie im Wasserbade bei gelinder Wärme auf ein geringes Volumen ein[1]); sie wurde dann unter eine Glasglocke über Schwefelsäure gestellt und der weiteren langsamen Verdunstung überlassen.

In den ersten Versuchen lieferten diese Flüssigkeiten gar keine Krystallisationen von Glutamin; wir erhielten aus denselben aber einen im Verhalten mit Glutaminsäure übereinstimmenden Körper, als wir sie nach demjenigen Verfahren behandelten, welches uns früher zur Darstellung der genannten Amidosäure aus dem Saft der Kürbiskeimlinge gedient hat.[2]) Aus diesem Ergebniss mussten wir schliessen, dass in der bei Zerlegung des Quecksilberniederschlages erhaltene Flüssigkeit Glutamin vorhanden war, aber durch Beimengungen am Auskrystallisiren verhindert wurde. Wir unterwarfen daher in einem zweiten Versuche den aus den Kürbiskeimlingen gewonnenen Saft einer fraktionirten Ausfällung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. Der zuletzt erhaltene Theil des Niederschlags lieferte nun, als er in der oben beschriebenen Weise verarbeitet wurde, in geringer Menge Krystalle, welche im Aussehen und im Verhalten mit dem aus Rüben gewonnenen Glutamin übereinstimmten, gemengt mit etwas Tyrosin, von welchem sie jedoch durch Lösen in schwach erwärmtem Wasser leicht getrennt werden konnten.[3]) Die Quantität, in welcher wir diese Krystalle erhielten, war jedoch nicht gross genug, um durch eingehende Untersuchung ihre Identität mit Glutamin feststellen zu können.

---

[1]) Da die Flüssigkeit während des Eindampfens allmählich wieder saure Reaction annimmt, so wurden von Zeit zu Zeit einige Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak zugefügt.

[2]) Man vergl. in Betreff dieses Verfahrens die frühere Arbeit, S. 393.

[3]) Die Ergebnisse dieser Versuche sind schon in einer Publication über das Glutamin (Ber. Berl. chem. Ges. 16, 312) erwähnt worden.

Zu einem besseren Resultate führten Versuche, welche wir im verflossenen Winter ausgeführt haben. Da in den Lupinenkeimlingen besonders die Axenorgane (Wurzel und hypocotyles Glied etc.) sehr asparaginreich sind, so war zu vermuthen, dass in den Kürbiskeimlingen diese Theile viel Glutamin enthalten. Wir benutzten daher für neue Versuche nur die Axenorgane dieser Keimlinge. Dieselben wurden in frischem Zustande zerrieben, der Saft ausgepresst und in der oben beschriebenen Weise behandelt. Bei Verarbeitung der so gewonnenen Quecksilberniederschläge erhielten wir Flüssigkeiten, welche nach dem Eindunsten auf ein geringes Volumen ziemlich reichliche Krystallisationen von Glutamin lieferten.[1]) Aus sechs Vegetationen von Kürbiskeimlingen, welche aus zwei verschiedenen Samensorten dargestellt waren, erhielten wir in solcher Weise Glutamin. Dasselbe glich völlig dem aus dem Rübensaft dargestellten; es krystallisirte wie dieses in feinen weissen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthielten, sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösten, und durch Alkalien rasch unter Ammoniakbildung zersetzt wurden. Aus einer in der Hitze mit Kupferoxydhydrat gesättigten wässerigen Lösung der Krystalle schied sich beim Erkalten eine dem Glutaminkupfer gleichende blaue krystallinische Verbindung aus. Wir bestimmten in derselben den Kupfergehalt und erhielten dabei folgende Resultate:

1) 0,2019 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben, im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,0452 Grm. CuO.

2) 0,2094 Grm. Substanz (von einem zweiten Präparat) gaben 0,0464 Grm. CuO.

Berechnet	für $(C_5H_9N_2O_3)_2Cu$.	Gefunden. 1.	2.
Cu	17,94 %	17,86 %	17,69 %

Dass die beschriebene Substanz Glutamin war, wird ausser durch die im Vorigen mitgetheilten Thatsachen noch dadurch bewiesen, dass sie bei der Zersetzung Glutamin-

[1]) Wenigstens dann, wenn die Keimlinge drei Wochen oder länger vegetirt hatten. Jüngere Keimlinge lieferten weniger Glutamin.

säure lieferte. Die Darstellung der letzteren geschah in folgender Weise: Wir kochten das Glutamin mit Barytwasser, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken war, fällten den Baryt sodann durch Schwefelsäure aus, filtrirten und verdunsteten das Filtrat zur Krystallisation. Die so erhaltenen Krystalle wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Kupferoxydhydrat gesättigt, das beim Eindunsten der Flüssigkeit sich ausscheidende Kupfersalz wieder durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die so dargestellte Amidosäure stimmte im Aussehen und im Verhalten mit Glutaminsäure überein. Die Salzsäureverbindung derselben krystallisirte in glänzenden Tafeln. Hr. Professor K. Haushofer in München hatte auf meine Bitte die Güte, diese Verbindung krystallographisch zu untersuchen; er theilte mir über die Resultate dieser Untersuchung Folgendes mit:

„Die Beschaffenheit der übersendeten Krystalle gestattete eine hinreichend genaue Untersuchung derselben. Aus den Winkelmessungen sowie aus den optischen Verhältnissen ergibt sich die vollständige Identität derselben mit der von Becke[1]) untersuchten salzsauren Glutaminsäure."

Diese Thatsachen machen es zweifellos, dass die Kürbiskeimlinge Glutamin enthalten.

Asparagin.

Dass die Kürbiskeimlinge zuweilen Asparagin in ziemlich grosser Quantität enthalten, zeigte sich in den behufs der Abscheidung des Glutamins unternommenen Versuchen; in einem Falle nämlich lieferte die Flüssigkeit, welche bei Verarbeitung des durch salpetersaures Quecksilberoxyd im Saft hervorgebrachten Niederschlags erhalten wurde, eine der Menge nach beträchtliche Krystallisation von Asparagin. Zur Identificirung desselben diente, neben dem charakteristischen Aussehen und dem Verhalten der Krystalle[2]), eine Bestimmung des Krystallwassergehalts:

---

[1]) Zeitschr. f. Krystallographie 5, 366.

[2]) Das Asparagin ist auch ohne Ausführung analytischer Bestimmungen und ohne Krystallmessungen an folgenden Merkmalen zu er-

0,309 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0370 Grm. = 11,97 % an Gewicht (während die Theorie 12,0 % verlangt).

Dass in diesem Falle das Glutamin in den Keimlingen durch Asparagin vertreten war, darf wohl als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden.[1]) Es gelang uns aber auch nachzuweisen, dass in denjenigen Kürbiskeimlingen, welche Glutamin enthalten, neben dem letzteren Asparagin in geringer Menge sich vorfindet, und zwar kommt dasselbe in den Cotyledonen der Keimlinge vor. Der Nachweis geschah in folgender Weise: Die getrockneten Cotyledonen wurden zerrieben und sodann mit heissem Wasser extrahirt, die Extracte zuerst mit Bleiessig in schwachem Ueberschuss, dann (nach der Filtration) mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt; der durch letzteres Reagens hervorgebrachte starke Niederschlag wurde in Wasser aufgerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit ebenso behandelt, wie es früher beschrieben worden ist. Aus dieser Flüssigkeit schied sich zuerst eine unkrystallinische Substanz aus (einen später noch zu beschreibenden Stoff einschliessend), welcher jedoch einige Asparaginkrystalle beigemengt waren. Die von dieser Ausscheidung abfiltrirte Mutterlauge lieferte bei weiterem Verdunsten noch mehr Asparagin. Die vorher erwähnte

---

kennen: Es krystallisirt in durchsichtigen Krystallen, welche bei langsamer Ausbildung eine bedeutende Grösse erreichen und bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Sättigt man die wässrige Lösung in der Hitze mit Kupferoxydhydrat, so erhält man eine lasurblaue Flüssigkeit; beim Erkalten scheidet sich aus derselben eine fein krystallinische Kupferverbindung aus, welche (wenigstens in reinem Zustande) schön blau mit einem Stich in's Violette ist. Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilaüge entwickelt das Asparagin lebhaft Ammoniak; erhitzt man es mit verdünnter Salzsäure, so entsteht in der Flüssigkeit ein Ammoniaksalz. Diese Reactionen giebt freilich auch das Glutamin; da dasselbe aber in feinen Nadeln ohne Krystallwasser krystallisirt, so ist eine Verwechslung kaum möglich. Will man bei der Identificirung des Asparagins eine analytische Bestimmung zu Hülfe nehmen, so empfiehlt sich für diesen Zweck die leicht ausführbare Krystallwasserbestimmung.

[1]) Eine Beobachtung, welche zu dem gleichen Schlusse führt, ist schon in der früheren Arbeit mitgetheilt worden.

amorphe Substanz liess sich durch Abschlemmen vom beigemengten Asparagin trennen. Letzteres wurde dann durch Umkrystallisiren gereinigt. Bei einer späteren Darstellung erhielten wir neben dem Asparagin auch Tyrosin; die beiden Körper lassen sich, da ihre Löslichkeit im Wasser eine so verschiedene ist, ohne Schwierigkeit von einander trennen.

Das so gewonnene Präparat stimmte im Aussehen und Verhalten vollkommen mit Asparagin überein. Bestimmungen des Krysallwasser- und des Stickstoffgehalts gaben folgende Resultate:

1) 0,569 Grm. Subst. verloren bei 100° 0,0675 Grm. an Gewicht.
2) 0,4095 „ „ „ „ 100° 0,0490 „ „ „
3) 0,319 „ „ gaben nach der Methode von Kjeldahl 0,05857 Grm. N in Ammoniakform (= 15,15 Ccm. Barytwasser).[1]

Berechnet für $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$.		Gefunden.		
		1.	2.	3.
H_2O	12,00 %	12,05 %	11,96 %	—
N	18,67 „	—	—	18,36 %

Aus allen von uns in der beschriebenen Weise untersuchten Cotyledonen (von mehreren Vegetationen von Kürbiskeimlingen stammend) vermochten wir Asparagin abzuscheiden. Diese Thatsache steht im Einklang mit dem in der früheren Arbeit erbrachten Nachweis, dass man aus den mit Salzsäure gekochten Extracten aus Kürbiskeimlingen neben Glutaminsäure auch etwas Asparaginsäure gewinnen kann.

Aus den glutaminhaltigen Niederschlägen, welche in den aus den Axenorganen der Keimlinge dargestellten Extracten durch salpetersaures Quecksilberoxyd hervorgebracht wurden, haben wir in keinem Falle Asparagin erhalten.

Tyrosin.

Die Abscheidung des Tyrosins aus den Kürbiskeimlingen wurde von J. Barbieri und mir[2]) in folgender Weise aus-

[1]) Titre des Barytwassers: 1 Ccm. = 0,003866 Grm. N.
[2]) Man vergl. die frühere Abhandlung S. 401.

geführt: Der aus den zerriebenen frischen Keimlingen durch Auspressen und nachfolgendes Auswaschen mit Wasser gewonnene Saft wurde durch Erhitzen vom Eiweiss befreit, dann auf ein geringes Volumen eingedunstet und mit viel Weingeist versetzt; die dadurch hervorgebrachte Fällung entfernten wir durch Filtration und dunsteten das Filtrat zum dünnen Syrup ein. Aus letzterem schied sich nach einiger Zeit Tyrosin in kleinen warzenförmigen Krystallgruppen aus. Aus vier nach einander untersuchten Vegetationen von Kürbiskeimlingen vermochten wir in solcher Weise Tyrosin zur Abscheidung zu bringen. Bei der späteren Untersuchung gingen wir nicht speciell auf den Nachweis des Tyrosins aus, erhielten dasselbe aber in vielen Fällen als Nebenprodukt, so z. B. in den Versuchen, welche behufs der Abscheidung des Glutamins aus den Keimlingen unternommen wurden. Die durch salpetersaures Quecksilberoxyd in den Extracten hervorgebrachten Niederschläge, aus denen wir das Glutamin zu gewinnen suchten, enthielten in den meisten Fällen etwas Tyrosin. Aus den bei Zerlegung dieser Niederschläge erhaltenen Flüssigkeiten krystallisirt dasselbe mit dem Glutamin aus; die Trennung beider Körper liess sich natürlich leicht bewerkstelligen, da dieselben in Bezug auf die Löslichkeit im Wasser sehr von einander abweichen.

Auch in den Cotyledonen der Kürbiskeimlinge liess sich auf diesem Wege Tyrosin nachweisen. Als die aus den getrockneten Cotyledonen dargestellten wässrigen Extracte zuerst mit Bleiessig, dann mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, und die durch letzteres Reagens hervorgebrachten Niederschläge in der früher beschriebenen Weise verarbeitet wurden, resultirten Flüssigkeiten, aus denen beim Verdunsten Tyrosin neben anderen Körpern (Asparagin etc.) sich ausschied; wegen seiner Schwerlöslichkeit konnte es leicht von den Beimengungen getrennt werden. Es wurde jedoch in solcher Weise nur wenig Tyrosin erhalten, und in einigen Fällen fehlte dasselbe ganz.

Da in einer mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzten Tyrosinlösung nur nach und nach eine Fällung ent-

steht[1]) so liegt auf der Hand, dass in die durch das genannte Reagens in den Extracten hervorgebrachten Niederschläge mehr oder weniger Tyrosin eingehen wird, je nachdem man dieselben nach kürzerer oder längerer Zeit aufs Filter bringt. Wenn man die aus den Cotyledonen und den Axenorganen der Keimlinge dargestellten wässrigen Extracte mit salpetersaurem Quecksilberoxyd in schwachem Ueberschuss versetzt, dann sofort filtrirt und zum Filtrat noch etwas von dem genannten Reagens zusetzt, so scheidet sich nach und nach ein ziemlich dichter Niederschlag aus, welcher bei der Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoff eine nicht unbeträchtliche Tyrosinmenge liefert.

Endlich haben wir Tyrosin auch bei der im folgenden Abschnitt zu beschreibenden Abscheidung von Leucin aus den Keimlingen als Nebenprodukt erhalten. Aus allen diesen Beobachtungen darf wohl geschlossen werden, dass Tyrosin ein constanter Bestandtheil der Kürbiskeimlinge ist.

Nach dem von Hlasiwetz und Habermann[2]) angegebenen Verfahren gereinigt, bildete das aus den Keimlingen abgeschiedene Tyrosin feine, glänzende, weisse Nadeln, welche sowohl im Aussehen (auch unter dem Mikroskop) wie im Verhalten mit dem aus Eiweissstoffen oder aus Horn dargestellten Tyrosin vollständig übereinstimmen.[3])

Als eine Lösung unseres Präparats in kochendem Wasser mit Kupferoxydhydrat gesättigt und dann der Ruhe überlassen wurde, schieden sich aus derselben kleine dunkelblaue Prismen aus, welche im Aussehen (auch unter dem Mikroskop) mit Tyrosinkupfer vollkommen übereinstimmten. Eine Kupferbestimmung in diesem Salz gab folgende Resultate:

---

[1]) Wenigstens dann, wenn die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds sauer ist.

[2]) Dies. Journ. [2] 7, 397.

[3]) Da ein im Ratanhin-Extract aufgefundeüer Körper, das Ratanhin (welches wahrscheinlich Methyl-Tyrosin ist) die Hoffmann'sche und die Piria'sche Tyrosin-Reaction giebt, so ist es vielleicht nicht überflüssig, auf eine Verschiedenheit hinzuweisen, welche dasselbe von dem von uns aus Kürbiskeimlingen dargestellten Präparat und vom

0,1715 Grm. Substanz, zuerst über Schwefelsäure, dann im Luftbade getrocknet[1]), gaben beim Glühen (unter Zuleiten von Sauerstoff) 0,0325 Grm. CuO.

Berechnet für $(C_9H_{10}NO_3)_2Cu$.		Gefunden.
Cu	14,95 %	15,13 %

Leucin.

Der von J. Barbieri und mir für Leucin erklärte Bestandtheil der Kürbiskeimlinge hatte sich, wie in der früheren Abhandlung erwähnt worden ist, aus der vom Tyrosin abfiltrirten Mutterlauge beim weiteren Verdunsten derselben abgeschieden; nach dem Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Weingeist zeigte er Aussehen und Eigenschaften des nicht ganz reinen Leucins. Er wurde nur in sehr geringer Menge erhalten, und seine Abscheidung aus dem betreffenden Extract gelang nur mit Mühe.

Bei den späteren Versuchen schlugen wir zur Gewinnung dieses Körpers einen ganz anderen Weg ein. Bei der Untersuchung der Lupinenkeimlinge hatten wir gefunden, dass die in denselben vorhandenen Amidosäuren vorzugsweise in den Axenorganen enthalten sind und sich am leichtesten aus den weingeistigen Extracten gewinnen lassen; diese Erfahrungen suchten wir für die Untersuchung der Kürbiskeimlinge zu verwerthen. Die nach Entfernung der Cotyledonen übrig bleibenden Theile dieser Keimlinge wurden getrocknet, zerrieben und sodann in der Wärme mit Weingeist von 91—92 Vol. Proc. extrahirt. Nachdem aus den Extracten der Weingeist abdestillirt worden war, nahmen

---

Tyrosin anderer Herkunft zeigt. Wenn man Ratanhin mit etwas mässig starker Salpetersäure erwärmt, so erhält man eine rosenrothe Flüssigkeit, welche später violett und blau wird; diese charakteristische Reaction soll sehr empfindlich sein (nach Kreitmayer, man vergl. Beilstein, Handb. d. organ. Chem. S. 1967). Das aus Kürbiskeimlingen abgeschiedene Tyrosin gab, ebenso wie das aus Eiweissstoffen gewonnene, bei gleicher Behandlung nur eine gelbe Flüssigkeit.

[1]) Beim Trocknen im Luftbade verlor das Salz nichts an Gewicht. Die von uns für das Salz gefundene Zusammensetzung entspricht den von Hofmeister, sowie von Erlenmeyer und Lipp gemachten Angaben.

wir den Rückstand mit Wasser auf und versetzten die Flüssigkeit mit Bleiessig in schwachem Ueberschuss. Den so erzeugten Niederschlag entfernten wir durch Filtration, befreiten das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei und dunsteten es sodann im Wasserbade bis zum dünnen Syrup ein. Auf letzterem bildete sich beim Erkalten eine Haut, beim Stehen schied sich aus der stark braunen Flüssigkeit nach und nach eine dem unbewaffneten Auge ganz amorph erscheinende Substanz in nicht unbeträchtlicher Menge aus. Mit Hülfe eines Zeugfilters liess sie sich von der Mutterlauge trennen. Nachdem sie zuerst mit verdünntem, dann mit stärkerem Weingeist gewaschen, zwischen Fliesspapier stark abgepresst und getrocknet worden war, bildete sie eine gelblich oder bräunlich gefärbte, zerreibbare Masse. Sie wurde nun zerrieben und in der Wärme mit starkem Weingeist unter Zusatz von etwas concentrirter Ammoniakflüssigkeit behandelt. Der grösste Theil ging in Lösung, zurück blieb etwas Tyrosin. Die Lösung wurde in einem Becherglas über Schwefelsäure gestellt. Schon während des Erkaltens schied sich eine im Aussehen dem nicht ganz reinen Leucin gleichende weisse Substanz aus, deren Menge sich beim Verdunsten des Ammoniaks noch vermehrte. Nach nochmaligem Umkrystallisiren zuerst aus ammoniakhaltigem, dann aus mit Wasser verdünntem Weingeist[1]) bildete sie glänzende Blättchen, welche im Aussehen und im Verhalten mit reinem Leucin übereinstimmten. Beim Erhitzen im Proberöhrchen verflüchtigte sie sich vollständig zu einem weissen wolligen Sublimat. Als die heisse wässrige Lösung mit Kupferoxyd gesättigt wurde, schied sich schon in der Wärme eine schuppig krystallinische, dem Leucin-Kupfer gleichende Verbindung aus; die gleiche Ausscheidung erfolgte aus jener Lösung auf Zusatz von Kupferacetat-Solution. Durch diese Reaction unterscheidet sich das Leucin von der in den Lupinenkeimlingen von uns aufgefundenen Amidovaleriansäure[2]), welche im Uebrigen dem Leucin sehr

[1]) Eine geringe Tyrosin-Menge, durch welche das Leucin anfangs noch verunreinigt war, blieb dabei zurück.

[2]) Man vergl. dies. Journ. [2] 27, 353.

ähnlich ist. Einen weiteren Beweis dafür, dass Leucin vorlag, lieferten die nach Kjeldahl's Methode[1]) in zwei verschiedenen Krystallisationen ausgeführten Stickstoffbestimmungen:

1) 0,2455 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,026289 Grm. N (= 6,80 Ccm. Barytwasser).[2])

2) 0,2070 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,021843 Grm. N (= 5,65 Ccm. Barytwasser).

	Berechnet für $C_6H_{13}NO_2$.	Gefunden. 1.	2.
N	10,69 %	10,71 %	10,55 %

Die beim Umkrystallisiren des Leucins übrig gebliebene Mutterlauge wurde zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, dabei trat der Geruch des Benzaldehyds auf (freilich nicht ganz rein); beim Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit einige Krystallblättchen aus, welche beim Erhitzen im Röhrchen u. s. w. das Verhalten der Benzoësäure zeigten. Die Menge derselben war jedoch nicht gross genug, um sie in reinen Zustand überführen und mit Sicherheit identificiren zu können.

Dieses Ergebniss macht es wahrscheinlich, dass dem aus den Kürbiskeimlingen gewonnenen Rohleucin eine ganz geringe Menge von Phenylamidopropionsäure beigemengt war. Diese in den Lupinenkeimlingen von uns aufgefundene Substanz liefert bekanntlich bei der Oxydation Benzaldehyd und Benzoësäure.

Nach dem Umkrystallisiren war das aus den Keimlingen abgeschiedene Leucin frei von Phenylamidopropionsäure, wie u. a. auch aus seinem Verhalten im Proberöhrchen geschlossen werden kann. Während sich Leucin bekanntlich beim Erhitzen im Röhrchen ohne zu schmelzen verflüchtigt, schmilzt die Phenylamidopropionsäure bei gleicher Behandlung unter Bildung charakteristischer Zersetzungsprodukte.

---

[1]) Dass diese Methode für die Analyse von Amidosäuren sehr brauchbar ist, ergiebt sich aus den von E. Bosshard (Zeitschr. für analyt. Chem. 24, 299) gemachten Versuchen.

[2]) Titre des Barytwassers: 1 Ccm. = 0,003866 Grm. N.

während ein geringer Theil unzersetzt sublimirt[1]); es ist daher leicht, beide Körper durch ihr Verhalten im Röhrchen zu unterscheiden und in einem Leucinpräparat eine Beimengung von Phenylamidopropionsäure zu erkennen.

Vernin.

Aus den Flüssigkeiten, welche bei Verarbeitung der in den wässrigen Cotyledonen-Extracten durch salpetersaures Quecksilberoxyd hervorgebrachten Niederschläge in der oben (beim Asparagin) beschriebenen Weise erhalten wurden, schied sich neben Asparagin ein amorpher Körper aus, welcher nach dem Wiederauflösen in wenig heissem Wasser krystallinisch wurde. Von den beigemengten Asparaginkrystallen liess er sich durch Abschlemmen und darauf folgendes Umkrystallisiren aus heissem Wasser trennen. Seine Quantität war nicht ganz unbeträchtlich. Die Cotyledonen anderer etwas älterer Keimlinge lieferten ihn nur in höchst geringer Menge, auch war in letzterem Falle ziemlich viel Tyrosin beigemengt, welches die Isolirung der vorhin erwähnten Substanz erschwerte.

Nach der Reinigung krystallisirte dieser Körper aus Wasser in sehr dünnen seideglänzenden Prismen, welche sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösten. Die wässrige Lösung, welche neutral reagirte, wurde nicht gefällt durch Bleizucker und Kupferacetat, dagegen durch Pikrinsäure, durch Phosphorwolframsäure (unter Zusatz von Salzsäure) und durch Silbernitrat. Die weitere Untersuchung zeigte, dass dieser Körper in seinen Eigenschaften vollkommen mit einer stickstoffreichen Substanz übereinstimmt, welche wir zuerst in jungen Wicken- und Rothkleepflanzen aufgefunden haben[2]), und welcher wir den Namen Vernin beilegen wollen. Eine ausführliche Publication über diesen Körper soll demnächst erfolgen; wir begnügen uns an dieser

---

[1]) Nur bei sehr langsamem Erhitzen sublimirt ein grösserer Theil der Phenylamidopropionsäure unzersetzt.

[2]) Eine vorläufige Mittheilung über diesen Körper ist in der Zeitschrift für physiologische Chemie 9, 444 gemacht worden.

Stelle auf sein Vorhandensein in den Cotyledonen der Kürbiskeimlinge aufmerksam gemacht zu haben.

Xanthinkörper.

Die bei Verarbeitung der Quecksilberniederschläge erhaltenen Flüssigkeiten enthielten neben Glutamin, Asparagin, Tyrosin und Vernin stets Xanthinkörper.[1]) Wir fällten dieselben aus den Mutterlaugen, welche nach dem Auskrystallisiren der vorher genannten Körper übrig blieben, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung aus. Die so erhaltenen Niederschläge lösten wir in heisser verdünnter Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,1; in dieser Lösung schieden sich beim Erkalten feine Krystalle aus, welche mit grosser Wahrscheinlichkeit als Hypoxanthin- und Guanin-Silbernitrat anzusprechen waren. Wir krystallisirten dieselben aus verdünnter Salpetersäure um und zersetzten sie sodann unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt und dann eingedunstet. Während des Verdunstens schied sich eine das Verhalten des Guanins zeigende, bräunlich gefärbte Substanz aus. Sie löste sich nicht in Ammoniakflüssigkeit, dagegen in warmer, verdünnter Salzsäure; aus der stark concentrirten Lösung schied sich das salzsaure Salz in feinen Krystallnadeln aus. Die Lösung derselben gab mit Pikrinsäure die von Capranica[2]) beschriebene Guaninreaction.

Die vom Guanin abfiltrirte ammoniakalische Lösung gab mit Silbernitrat (unter Ammoniakzusatz) eine starke flockig-gallertartige Fällung, welche abfiltrirt, ausgewaschen und unter Zusatz von etwas Essigsäure durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung wurde eingedunstet, der Rückstand zur Entfernung von essigsaurem Ammoniak mit Weingeist behandelt. Es blieb eine schwach gelblich gefärbte Substanz zurück, welche

---

[1]) Es sei uns gestattet, unter dieser Bezeichnung Hypoxanthin, Xanthin, Guanin und verwandte Körper zusammenzufassen.

[2]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 4, 283.

sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löste; aus dieser Lösung schied sie sich in mikroskopischen Nadeln aus. Ihre wässrige Lösung gab mit ammoniakalischer Silbersolution eine gallertartige durchscheinende Fällung; sie wurde auch durch Kupferacetat (beim Kochen) gefällt.[1]) Aus der Auflösung der Substanz in kochender concentrirter Salzsäure schied sich beim Erkalten das salzsaure Salz in kleinen glänzenden Blättchen aus; die wässrige Lösung desselben verlor beim Eindunsten Salzsäure. Als eine Lösung der Substanz in Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdunstet wurde, blieb ein farbloser Rückstand, welcher durch Natronlauge nur ganz schwach gelb gefärbt wurde.

Die im Vorigen beschriebene Substanz zeigte also im Wesentlichen das Verhalten des Hypoxanthins; doch stimmte der Silbergehalt ihrer Silbernitratverbindung nicht genau mit demjenigen des Hypoxanthin-Silbernitrats überein. Zur Darstellung jener Verbindung wurde der Niederschlag, welcher in der vom Guanin abfiltrirten Flüssigkeit (m. vgl. oben) auf Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung entstand, in heisser verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 gelöst, die beim Erkalten ausgeschiedene Substanz dann noch zweimal aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt.

0,384 Grm. des so erhaltenen, über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,1875 Grm. Chlorsilber = 0,1411 Grm. oder 36,7 % Ag, während die Formel des Hypoxanthinsilbernitrats 35,3 % Ag verlangt.

Es ist wohl das Wahrscheinlichste, dass hier nicht ganz reines Hypoxanthin vorlag.

Peptone.

Ueber das Vorkommen von Peptonen in den Kürbiskeimlingen haben J. Barbieri und ich einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse früher schon zur Publication gelangt sind[2]); ich reproducire dieselben hier in aller Kürze. Wir extrahirten Kürbiskeimlinge mit Wasser, befreiten die

---

[1]) Die Farbe des so erhaltenen Niederschlages differirte von derjenigen, welche ein durch Kupferacetat in einer Hypoxanthin-Lösung hervorgebrachter Niederschlag gewöhnlich besitzt.

[2]) Journ. f. Landwirthschaft, 29. Jahrg., S. 285.

Extracte möglichst vollständig von den Eiweisssubstanzen, säuerten sie dann mit Salzsäure oder Schwefelsäure an und versetzten sie mit Phosphorwolframsäure. Die so erhaltenen Niederschläge wurden, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, durch Barytwasser zersetzt, die von den unlöslichen Barytverbindungen abfiltrirten Flüssigkeiten mit Natronlauge und verdünnter Kupfersulfatlösung versetzt. Es wurden stets Färbungen erhalten, welche auf das Vorhandensein von Peptonen deuteten; doch waren diese Färbungen nur sehr schwach. Wir verglichen sie mit denjenigen, welche in Fibrinpeptonlösungen von bekannter Concentration durch Kupfersulfat und Natronlauge hervorgebracht wurden. Aus diesen colorimetrischen Bestimmungen berechnete sich für die Trockensubstanz der Kürbiskeimlinge meist nur ein Peptongehalt von einigen Zehntel-Procent (nur ein Versuch gab ein etwas höheres Resultat). Auf Genauigkeit können die Ergebnisse dieser Bestimmungen freilich kaum Anspruch machen; doch berechtigen sie zu der Schlussfolgerung, dass die in den Kürbiskeimlingen enthaltene Peptonmenge nur sehr gering gewesen sein kann.

Ammoniaksalze.

Für den Nachweis derselben benutzten wir die Fällbarkeit des Ammoniaks durch Phosphorwolframsäure. Die durch Erhitzen im Wasserbade und darauf folgendes Versetzen mit Bleizucker- oder auch mit Gerbsäurelösung von den Eiweissstoffen befreiten Extracte wurden angesäuert und sodann mit Phosphorwolframsäure in starkem Ueberschuss versetzt, die so erhaltenen Niederschläge nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, mit säurehaltigem Wasser[1]) ausgewaschen und sodann mit Wasser und gebrannter Magnesia der Destillation unterworfen. Die so erhaltene Ammoniakmenge betrug für Keimlinge, welche 2—3 Wochen alt waren, 0,20—0,44 % NH_3, bezogen auf die Keimpflanzentrockensubstanz. Die einzelnen Zahlen theilen wir weiter unten mit.

[1]) Der Waschflüssigkeit war etwas Salzsäure und etwas Phosphorwolframsäure zugesetzt.

Salpetersaure Salze.

Eine merkwürdige Thatsache ist das Vorkommen von salpetersauren Salzen in den Kürbiskeimlingen. Die erste dahingehende Beobachtung machten wir schon im Jahre 1881. Als wir getrocknete Kürbiskeimlinge, welche bei einer relativ hohen Temperatur[1]) in Flusssand gezogen worden waren, mit Weingeist von ca. 90 Vol.-Proc. in der Wärme extrahirten, und die Extracte der Ruhe überliessen, schieden sich aus diesen Extracten Krystallnadeln aus, welche sich bei näherer Untersuchung als Kaliumnitrat erwiesen. Der Gehalt der Keimpflanzentrockensubstanz an Kaliumnitrat, berechnet nach den Ergebnissen der nach Schlösing's Methode ausgeführten Salpetersäurebestimmungen, betrug für zwei verschiedene Vegetationen von Keimlingen 5—6 %. Diesen Zahlen kommt deshalb kein grosser Werth zu, weil der Sand, in welchem die Keimpflanzen erwuchsen, vor der Verwendung nicht untersucht wurde und eine Verunreinigung desselben durch Nitrate, wenn auch sehr unwahrscheinlich, doch nicht ganz unmöglich ist. Auch wurden jene Keimlinge während ihres Wachsthums mit Wasser aus der Züricher Wasserleitung begossen, welches zwar sehr arm an Nitraten, aber doch sicherlich nicht ganz frei von solchen ist.

Auch Kürbiskeimlinge, welche später in ausgewaschenem Flusssand bei Zimmertemperatur gezogen und während ihres Wachsthums nur mit destillirtem Wasser begossen worden waren, enthielten Nitrate. Die nach Schlösing's Methode ausgeführten Bestimmungen gaben für zwei Vegetationen solcher Keimlinge die folgenden, auf Kaliumnitrat berechneten Resultate.[2])

---

[1]) In einem Raume, dessen ziemlich constante Temperatur nicht unter 25° sank.

[2]) Analytische Belege. Kürbiskeimlinge A: 12,977 Grm. Trockensubst. wurden zuerst in der Kälte, dann in der Wärme mit 85proc. Weingeist extrahirt. Der Extrakt wurde unter Zusatz von etwas Kalkmilch eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung unter Zusatz von etwas Bleiessig auf 110 Ccm. gebracht, dann filtrirt. 50 Ccm. des Filtrats gaben beim Kochen mit Eisen-

	Gehalt der Keimpflanzentrockensubst. an Kaliumnitrat:
Keimlinge A, ca. 3 Wochen alt	0,614 %
" B, " 2 " "	1,564 "

In den lufttrocknen Axenorganen einer dritten Vegetation (C) wurden nach der gleichen Methode 0,344 % Kaliumnitrat gefunden.

In einigen anderen in gleicher Weise gezogenen Vegetationen solcher Keimlinge waren aber nur Spuren von Nitraten nachzuweisen.

Wir haben schliesslich noch Kürbiskeimlinge untersucht, welche in zuvor ausgeglühtem und sodann mit Wasser sorgfältig ausgewaschenem Sand gezogen und während des Wachsthums nur mit destillirtem Wasser begossen worden waren. Sie erhielten nach dem Ergebniss einer nach Schlösing's Methode ausgeführten Bestimmung in der Trockensubstanz 0,436 % Salpetersäure = 0,70 % Kaliumnitrat.

Bei Erörterung der Frage nach dem Ursprunge der in den Keimlingen aufgefundenen Nitrate ist zunächst zu bemerken, dass die ungekeimten Kürbissamen nachweisbare Mengen solcher Salze nicht enthielten. Dass die Nitrate aus dem Sande stammten, in welchem die Keimlinge erwachsen waren, ist nicht anzunehmen; sollten in demselben ursprünglich solche Salze in geringer Menge sich vorgefunden haben, so müssten sie doch zweifellos durch das Aus-

---

chlorür und Salzsäure nach Schlösing's Methode 10,0 Ccm. NO bei 17° und 725 Mm. Barometerstand = 0,02127 Grm. N_2O_5.

Kürbiskeimlinge B: 7,0958 Grm. Trockensubst. wurden mit 90proc. Weingeist in der Wärme extrahirt, der Extract wie oben behandelt, dann ganz für die Bestimmung verwendet. Erhalten 27,8 Ccm. NO bei 18,5° und 730 Mm. Barometerstand = 0,0592697 Grm. N_2O_5.

Axenorgane der Kürbiskeimlinge C: 10 Grm. Trockensubstanz wurden mit 90proc. Alkohol in der Wärme extrahirt, Extract wie oben behandelt, ganz zur Bestimmung verwendet. Erhalten 8,6 Ccm. NO bei 15,5° und 723 Mm. Barometerstand = 0,018369 Grm. N_2O_5.

Kürbiskeimlinge D: 9,980 Grm. Trockensubstanz, mit Weingeist extrahirt, Extract wie oben behandelt. Erhalten 15,4 Ccm. NO reducirt auf 0° und 760 Mm. Bar. = 0,03722 Grm. N_2O_5.

waschen entfernt worden sein.[1]) Das Wasser, mit welchem die Keimlinge begossen wurden, war, wie früher schon erwähnt worden ist, destillirtes Wasser. Es ist also nicht ersichtlich, wie die Nitrate von aussen in die Keimlinge hineingekommen sein könnten; man muss daher wohl annehmen, dass sie sich in den letzteren gebildet haben.

Bekanntlich haben Berthelot und André[2]) vor Kurzem auf Grund ausgedehnter Untersuchungen den höheren Pflanzen die Fähigkeit zugesprochen, in ihrem Organismus Nitrate zu bilden, nachdem solches für niedere Organismen früher schon durch Schlösing und Müntz nachgewiesen worden war.

Auffallend sind die grossen Schwankungen, welche im Nitratgehalt der von uns untersuchten Kürbiskeimlinge sich zeigten. Welche Umstände von Einfluss darauf waren, lässt sich aus unseren Untersuchungen nicht ableiten.

Den im Vorigen über den Stoffgehalt der Kürbiskeimlinge gemachten Mittheilungen füge ich noch einige Angaben über die Quantität an, in welcher einige der organischen Bestandtheile sich vorfanden.

Auf den Gehalt der Keimlinge an Tyrosin und an Leucin können wir nur aus der Ausbeute schliessen, welche bei Darstellung der genannten Amidosäuren sich ergab. J. Barbieri und ich erhielten pro 100 Thle. der Keimpflanzentrockensubstanz 0,2—0,25 Gr. Tyrosin. Die Ausbeute an Leucin war keine grössere; bei Verarbeitung der Axen-

---

[1]) Den für die späteren Versuche verwendeten Flusssand untersuchten wir vor der Verwendung auf Nitrate. Wir extrahirten eine Portion mit destillirtem Wasser, verdampften den Extract bis fast zur Trockne, setzten dann concentrirte Schwefelsäure und etwas Brucin hinzu. Es entstand eine röthliche Färbung; demnach können minimale Nitratmengen vorhanden gewesen sein. Dieselben sind aber zweifellos durch das nachfolgende Auswaschen des Sandes entfernt worden.

[2]) Chemisches Centralbl. 1884, S. 939, nach Compt. rend. 99, 683—688.

organe erhielten wir aus 1 Kgr. Trockensubstanz kaum 2 Gr. Leucin. Da ein Theil des letzteren ohne Zweifel in der dickflüssigen Mutterlauge zurückblieb, so ist anzunehmen, dass in Wirklichkeit eine jene Zahl übersteigende Quantität vorhanden war.

Die Glutamin- und Asparaginmenge, welche in den Keimlingen in maximo vorhanden gewesen sein kann, lässt sich aus der beim Kochen mit Salzsäure in den Extracten sich bildenden Ammoniakquantität berechnen; letztere ergibt sich, wenn man von der Ammoniakmenge, welche nach dem Kochen mit Salzsäure im Ganzen vorgefunden wird, das ursprünglich schon vorhandene Ammoniak subtrahirt. Die Bestimmung der letzteren bietet wegen der leichten Zersetzbarkeit des Glutamins einige Schwierigkeiten dar. Auf Grund der von E. Bosshard[1]) ausgeführten Versuche erschien es uns als das zweckmässigste, das Ammoniak durch Phosphorwolframsäure auszufällen und aus dem Niederschlag durch Destillation mit Wasser und gebrannter Magnesia zu gewinnen. Das Glutamin wird durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt, geht also ins Filtrat über.

Ueber die Details der Versuchsausführung ist Folgendes zu bemerken: Die frischen Keimlinge wurden durch Waschen mit Wasser vom anhängenden Sand befreit und sodann sorgfältig mit Fliesspapier abgetrocknet. Eine abgewogene Durchschnittsprobe dieser Keimlinge verwendeten wir zur Bestimmung des Trockengehalts[2]), eine andere zur Darstellung eines wässrigen Extracts. Die letztere Probe wurde unter Zusatz von Sand zerrieben, der Brei auf ein Zeugfilter gebracht, mit Wasser gewaschen, abgepresst, die ablaufende trübe Flüssigkeit bis zum Coaguliren der Eiweissstoffe erhitzt, dann filtrirt; das Filtrat versetzten wir mit Bleizuckerlösung unter Vermeidung eines Ueberschusses (in einem Falle zuvor mit etwas Gerbsäure), füllten die Flüssigkeit mit dem

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 22, 329.

[2]) Da die frischen Keimlinge sehr wasserreich sind (ihr Trockengehalt schwankte von 5—8 %) und durch Verdunstung fortwährend Wasser abgeben, so ist eine ganz genaue Bestimmung des Trockengehaltes kaum ausführbar.

Niederschlag auf ein bestimmtes Volumen auf und filtrirten. In einem Theile des Filtrats bestimmten wir das Ammoniak unter Befolgung der von E. Bosshard gegebenen Vorschriften[1]; einen anderen Theil kochten wir $2^1/_2$ Stunden lang mit Salzsäure und bestimmten sodann den Ammoniakgehalt durch Destillation mit Magnesia; das ausgetriebene Ammoniak wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgefangen, letztere mit Barytwasser zurücktitrirt. Wir fanden so folgende Ammoniakmengen (angegeben in Procenten der Keimpflanzentrockensubstanz[2]):

---

[1]) A. a. O.

[2]) Analytische Belege. A. 12—13tägige Keimlinge: Extract aus 148,35 Grm. frischen Keimlingen (mit 11,364 Grm. Trockensubstanz) wurde auf 100 Ccm. gebracht.

1) Bestimmung des vor dem Kochen mit Salzsäure vorhandenen Ammoniaks: 100 Ccm. des obigen Extractes gaben:

a. 0,0038978 Grm. N in Ammoniakform (= 1,0 Ccm. Barytlauge α).
b. 0,003703 „ „ „ „ (= 0,95 „ „ α).

2) Bestimmung des nach dem Kochen mit Salzsäure vorhandenen Ammoniaks: 150 Ccm. des obigen Extractes wurden mit 10 Ccm. concentrirter Salzsäure $2^1/_2$ Stunden lang gekocht, dann annähernd mit Natronlauge neutralisirt und auf 200 Ccm. gebracht. Je 100 Ccm davon gaben:

a. 0,010134 Grm. N in Ammoniakform (= 2,6 Ccm. Barytlauge α).
b. 0,0099395 „ „ „ „ (= 2,55 „ „ α).

B. 18—19tägige Keimlinge: Extract aus 108,8 Grm. frischen Keimlingen mit 4,872 Grm. Trockensubst. auf 350 Ccm. gebracht.

1) Bestimmung des vor dem Kochen mit Salzsäure vorhandenen Ammoniaks: 100 Ccm. des Extractes gaben 0,005086 Grm. N in Ammoniakform (= 1,3 Ccm. Barytlauge β).

2) Bestimmung des nach dem Kochen mit Salzsäure vorhandenen Ammoniaks: 150 Ccm. des obigen Extractes wurden mit Salzsäure gekocht, dann auf 200 Ccm. gebracht. Je 100 Ccm. davon gaben:

a. 0,009389 Grm. N in Ammoniakform (= 2,4 Ccm. Barytlauge β).
b. 0,009389 „ „ „ „ (= 2,4 „ „ α).

C. 20—21tägige Keimlinge: Extract aus 340 Grm. frischen Keimlingen (mit 21,68 Grm. Trockensubst.) auf 620 Ccm. gebracht.

1) Bestimmung des vor dem Kochen mit Salzsäure vorhandenen Ammoniaks: 100 Ccm. des Extractes gaben 0,0077956 Grm. N in Ammoniakform (= 2,0 Ccm. Barytlauge α).

2) Bestimmung des nach dem Kochen mit Salzsäure vorhandenen

		a. Vor	b. Nach	c. Differenz
		d. Kochen mit Salzsäure.		
Kürbiskeimlinge	12—13 Tage alt	0,204 %	0,714 %	0,510 % NH_3
„	18—19 „ „	0,443 „	1,091 „	0,648 „ „
„	20—21 „ „	0,271 „	1,012 „	0,741 „ „

Unter der Voraussetzung, dass die in der dritten Columne aufgeführten Ammoniakmengen ausschliesslich durch Zersetzung von Glutamin entstanden sind, würde sich für die untersuchten Keimlinge folgender Glutamingehalt berechnen:

Kürbiskeimlinge	12—13 Tage alt	4,38 %	Glutamin	(= 0,840 % N)
„	18—19 „ „	5,56 „	„	(= 1,068 „ „)
„	20—21 „ „	6,34 „	„	(= 1,216 „ „)

Dass die der vorstehenden Rechnung zu Grunde liegende Voraussetzung keine ganz richtige ist, geht schon daraus hervor, dass die Kürbiskeimlinge nach unseren Untersuchungen auch ein wenig Asparagin enthalten. Der durch diesen Umstand bedingte Fehler ist jedoch nur ein geringfügiger (der in der beschriebenen Weise berechnete Glutamingehalt schliesst das Asparagin mit ein). Ob aber in den für die Bestimmung verwendeten Extracten neben Glutamin und Asparagin nicht noch andere, durch Salzsäure unter Ammoniakbildung zersetzbare Substanzen vorhanden waren, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden[1]).

Ammoniaks: 200 Ccm. des obigen Extractes wurden mit Salzsäure gekocht, dann auf 250 Ccm. gebracht. Je 100 Ccm. davon gaben:

a. 0,023192 Grm. N in Ammoniakform (= 5,95 Ccm. Barytlauge α).
b. 0,023387 „ „ „ „ (= 6,0 „ „ α).

Titre der Barytlauge α: 1 Ccm. = 0,0038978 Grm. N.
„ „ „ β: 1 „ = 0,003912 „ „

[1]) In Betreff dieser Frage sind wir also durch die neueren Untersuchungen nicht weiter gekommen; schon in der früheren Abhandlung mussten wir es als fraglich bezeichnen, ob in den Kürbiskeimlingen neben Glutamin und Asparagin nicht noch andere, durch Salzsäure zersetzbare Stickstoffverbindungen vorhanden sind. Die Glutaminmenge, welche aus den Keimlingen zur Abscheidung gebracht werden kann, bleibt ohne Zweifel hinter dem in der obigen Weise berechneten Glutamingehalt weit zurück; genaue Zahlen für die Glutaminausbeute können wir zur Zeit nicht geben, weil weder Trockengehaltsbestimmungen der für die Glutamindarstellung verwendeten Keimlinge, noch

Die Stickstoffmenge, welche nach möglichst vollständiger Entfernung der Eiweissstoffe in den Extracten sich noch vorfand, betrug bei 15tägigen Keimlingen nach einer früher ausgeführten Bestimmung[1]) 3,19 %, bei 20—21täg. Keimlingen 3,48 %, bezogen auf die Keimpflanzentrockensubstanz. Auf Glutamin und Asparagin fällt nur etwa der dritte Theil dieser Stickstoffmenge; ungefähr 2 % N müssen in Form anderer Verbindungen vorhanden gewesen sein. Nun sind ja in den Extracten zahlreiche andere stickstoffhaltige Körper von uns nachgewiesen worden, nämlich Amidosäuren, Xanthinkörper, Ammoniaksalze, Nitrate etc.; da aber keiner dieser Bestandtheile in sehr grosser Menge vorhanden war, so ist es immerhin fraglich, ob durch dieselben jene Stickstoffmenge vollständig gedeckt wird, oder ob nicht vielleicht die Extracte neben jenen Körpern noch andere, bisher nicht aufgefundene stickstoffhaltige Stoffe enthielten.

Rückblick auf die Resultate.

In den etiolirten Kürbiskeimlingen finden sich nach unseren Untersuchungen Glutamin, Asparagin, Leucin, Tyrosin, Vernin, Xanthinkörper, Ammoniaksalze und Nitrate vor. Die meisten dieser Stoffe sind vermuthlich sowohl in den Cotyledonen wie in den Axenorganen der Keimlinge enthalten; für einige derselben haben wir jedoch bis jetzt nur das Vorkommen am einen oder anderen

---

Bestimmungen des Mengenverhältnisses zwischen Cotyledonen und Axenorganen gemacht worden sind. Uebrigens haben Zahlenangaben für die Glutaminausbeute auch deshalb wenig Werth, weil anzunehmen ist, dass ein Körper, welcher durch Beimengungen bisweilen ganz am Auskrystallisiren gehindert wird (wie es für das Glutamin von uns beobachtet wurde), stets nur partiell aus den Extracten auskrystallisirt.

[1]) Das Ergebniss dieser Bestimmung ist in der früheren Abhandlung (S. 409) schon mitgetheilt worden. Damals haben wir den Extract durch Behandlung mit Bleioxydhydrat (nach der Methode von F. Hofmeister) von dem beim Erhitzen etwa noch in Lösung gebliebenen Rest der Eiweisskörper zu befreien gesucht, bei Ausführung der späteren Bestimmung dagegen durch Kochen mit einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd.

Ort nachweisen können. So z. B. fanden wir Asparagin und Vernin nur in den Cotyledonen; Glutamin haben wir bis jetzt nur aus den Axenorganen erhalten; doch ist es sehr wohl möglich, dass dieser Körper auch in den Cotyledonen vorhanden war, aber durch Beimengungen an der Ausscheidung aus den Extracten gehindert wurde. Tyrosin und Xanthinkörper wurden sowohl in den Cotyledonen wie in den Axenorganen nachgewiesen. Was die Ammoniaksalze und die Nitrate betrifft, so haben wir über den Ort ihres Vorkommens keine Untersuchungen angestellt.

Es scheint, dass der Gehalt der Kürbiskeimlinge an den oben genannten Produkten gewissen Schwankungen unterliegt. Einige Vegetationen jener Keimlinge enthielten so viel Asparagin, dass man annehmen muss, es sei in denselben das Glutamin durch Asparagin ersetzt gewesen. In einigen Fällen fanden wir in den Cotyledonen eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von Vernin, in anderen nur äusserst wenig davon vor.

Von den oben aufgeführten Substanzen können vier mit grosser Wahrscheinlichkeit für Produkte des mit dem Keimungsvorgang verbundenen Zerfalls von Eiweissmolekülen erklärt werden, nämlich das Glutamin, das Asparagin, das Leucin und das Tyrosin; denn die beiden letzteren Körper und die den ersteren entsprechenden Amidosäuren werden ja bei der Spaltung der Eiweisskörper ausserhalb des Organismus stets erhalten. Die Xanthinkörper können auf Grund der von A. Kossel[1]) ausgeführten Untersuchungen für Zersetzungsprodukte der Nucleïne angesehen werden. Ueber den Ursprung der in den Keimlingen vorgefundenen Ammoniaksalze und Nitrate lässt sich zur Zeit etwas Bestimmtes nicht aussagen.

Es ist von Interesse, die Kürbiskeimlinge in Bezug auf ihren Gehalt an Produkten der regressiven Stoffmetamorphose mit den von uns gleichfalls möglichst eingehend untersuchten etiolirten Keimlingen der gelben Lupine[2]) zu

---

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 5, 267 u. 6, 422.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 27, 337—362.

vergleichen. In letzteren finden sich als Bestandtheile, welche mit grosser Wahrscheinlichkeit als Produkte der Eiweisszersetzung zu erklären sind, Asparagin, Phenylamidopropionsäure und Amidovaleriansäure[1]) vor; Leucin und Tyrosin sind wahrscheinlich in geringer Menge gleichfalls vorhanden, aber bis jetzt nicht mit aller Sicherheit nachgewiesen. Die Anwesenheit von Xanthinkörpern ist constatirt, Ammoniaksalze scheinen bisweilen nur in äusserst geringer, bisweilen in etwas grösserer Quantität vorhanden zu sein.

Zwischen den Kürbis- und den Lupinenkeimlingen zeigt sich also mit Bezug auf den Gehalt an Körpern, welche man als Produkte des Eiweisszerfalls betrachten darf, eine bemerkenswerthe Differenz. Allerdings ist es sehr wohl möglich, dass Amidovaleriansäure und Phenylamidopropionsäure, welche aus den Keimlingen der gelben Lupine, nicht aus denen des Kürbis abgeschieden werden konnten, auch in den letzteren in geringer Menge sich vorfinden[2]); dass

---

[1]) Das Asparagin kann sogar mit völliger Bestimmtheit als Eiweisszersetzungsprodukt betrachtet werden; denn es findet sich in so grosser Menge in den Lupinenkeimlingen vor, dass die neben Eiweissstoffen in den ungekeimten Lupinensamen noch vorhandenen Stickstoffverbindungen das Material zu seiner Bildung nicht geliefert haben können. — Es sei hier erwahnt, dass wir auch bei einer späteren Untersuchung von Lupinenkeimlingen in denselben neben Asparagin und Phenylamidopropionsäure wieder Amidovaleriansäure vorfanden. Die letztere wurde durch Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl's Methode identificirt (ausgeführt von E. Bosshard), welche folgende Resultate gaben:

	Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$.	Gefunden. 1.	2.	3.
N	11,96%	11,89 %	11,65 %	11,72 %

Für diese Bestimmungen wurden zwei Präparate verwendet; es ist möglich, dass das eine derselben nicht ganz frei von Leucin war.

[2]) Es liegt auf der Hand, dass Bestandtheile, welche nur in sehr geringer Menge vorkommen, aus den Extracten oft nicht zur Abscheidung gebracht werden können. Für das Vorhandensein einer geringen Menge von Phenylamidopropionsäure in den Kürbiskeimlingen spricht ja übrigens die früher (auf S. 446) von uns mitgetheilte Beobachtung.

andererseits auch die Lupinenkeimlinge eine sehr geringe Quantität von Glutamin enthalten — dass demnach in qualitativer Hinsicht im Gehalt der genannten Keimlinge an Eiweisszersetzungsprodukten eine Verschiedenheit eigentlich nicht obwaltet. Dagegen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in Bezug auf die Quantität der einzelnen Produkte grosse Unterschiede zwischen den genannten Keimlingen vorhanden sind.

Eine Erklärung einer solchen Erscheinung hat der Verf. schon früher zu geben versucht.[1]) Es ist nicht unwahrscheinlich, dass wir bei der Untersuchung der Keimpflanzen die Eiweisszersetzungsprodukte nicht mehr in demjenigen Mengenverhältniss vorfinden, in welchem sie beim Zerfall der Eiweissmoleküle ursprünglich entstanden sind. Denn in den wachsenden Keimpflanzen geht nicht nur Eiweisszerfall, sondern auch Regenerirung von Eiweissstoffen auf Kosten der Zerfallsprodukte vor. Es ist nun möglich, dass für letzteren Zweck die einzelnen Spaltungsprodukte nicht stets in gleichem Maasse verbraucht werden; ist dies der Fall, so werden wir in den Keimlingen in grösserer Menge nur diejenigen Produkte vorfinden, welche langsam wieder zum Verbrauch gelangen.

Hält man eine solche Erklärung[2]) nicht für zulässig, so würde man annehmen müssen, dass die Quantität, in welcher beim Zerfall eines Eiweissstoffes die einzelnen Amidosäuren sich bilden, überhaupt keine constante ist, sondern je nach den Umständen wechselt; den beim Studium der Zersetzung der Eiweisskörper bis jetzt gemachten Beobachtungen können aber wohl kaum Stützen für die letztere Annahme entnommen werden.[3])

Zürich, agric.-chem. Laborat. d. Polytechn., im Juli 1885.

---

[1]) Landwirthschaftl. Jahrb., herausgeg. v. H. Thiel, 9, 716 ff.

[2]) In Betreff der einzelnen Thatsachen und Erwägungen, welche dieser Erklärungsweise als Stützen dienen können, sei auf die oben citirte Abhandlung verwiesen.

[3]) Auch würde eine solche Annahme im Widerspruch mit der vielfach geäusserten Anschauung stehen, dass Amidosäurenreste präformirt im Eiweissmolekül sich vorfinden.

Beiträge zur Kenntniss der Knallsäure;

von

Louis Scholvien.

Vor einigen Jahren veröffentlichte E. Carstanjen in Gemeinschaft mit A. Ehrenberg[1]) eine Arbeit über Knallquecksilber, welche in der Absicht unternommen war, festzustellen, ob das darin angenommene Cyan mit einer Kohlenstoff- oder Stickstoffaffinität an das Kohlenstoffatom des Methans gebunden sei. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Carstanjen betheiligte ich mich an der Fortsetzung dieser Untersuchung, wobei besonders das Studium der Einwirkung verdünnter Säuren auf Knallnatrium in Aussicht genommen war. Leider setzte bereits beim Beginn unserer Versuche der Tod den Forschungen des Herrn Prof. Carstanjen ein Ziel, und mir fiel die Aufgabe zu, die Arbeit allein weiter zu führen. Ich wählte speciell die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Knallnatriumlösung zum Gegenstand eines genaueren Studiums. Ist auch mittlerweile die Frage, welche der Arbeit zu Grunde lag, durch A. Ehrenberg[2]) und E. Divers[3]) in dem Sinne beantwortet worden, dass Cyan in den Fulminaten überhaupt nicht vorhanden ist, so glaube ich doch, dass die Resultate meiner Versuche einiges Interesse bieten, um so mehr, als es gerade in diesem Theile der organischen Chemie noch sehr vieler Arbeit bedarf, um einigermassen Licht zu schaffen.

Knallnatrium und Schwefelsäure.

Während verdünnte Säuren auf die Fulminate der Schwermetalle in der Kälte nur äusserst schwierig einwirken, in der Wärme jedoch oder bei Anwendung concentrirter Säuren Hydroxylamin bilden, wird durch die Einwirkung

---

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 232.
[2]) Das. [2] **30**, 38 ff.
[3]) Journ. chem. soc. **1884**, I, 13—19.

verdünnter Säuren auf lösliche Knallsäuresalze direct die freie Knallsäure abgeschieden. Dieselbe spaltet sich jedoch sehr schnell in zwei Säuren gleicher empirischer Zusammensetzung, von denen die eine, so lange nichts Näheres über ihre Constitution bekannt ist: Isocyanursäure, die andere: Isocyanilsäure genannt werden soll.

Zur Darstellung der Knallnatriumlösung wurde nach der Methode von Carstanjen und Ehrenberg[1]) gearbeitet: Eintragen von Natriumamalgam in Knallquecksilber. Das Verfahren, welches zur Entfernung aller Spuren Quecksilber aus der Lösung geraume Zeit in Anspruch nimmt, lässt sich abkürzen, wenn man die Umsetzung des Knallquecksilbers mittelst Natriumamalgam zuerst in einem Kolben bis zum Verschwinden des Knallquecksilbers vornimmt und darauf die meist gelb oder braun gefärbte noch quecksilberhaltige Flüssigkeit in einem starkwandigen Cylinder mit vierprocentigem Natriumamalgam, dem man noch das doppelte Gewicht Quecksilber zugesetzt hat, kräftig schüttelt. Es lässt sich so in sehr kurzer Zeit $^1/_2$ Kg. Knallquecksilber verarbeiten, und man erhält stets eine klare, farblose, quecksilberfreie Flüssigkeit ohne ammoniakalischen Geruch.

Lässt man die noch nicht völlig quecksilberfreie Flüssigkeit einige Zeit stehen, so scheiden sich, anscheinend bei bestimmter Concentration, oft kleine, glänzende, heftig explodirende Kryställchen ab, wahrscheinlich aus Knallquecksilbernatrium bestehend. Die erhaltene Menge war für eine eingehendere Untersuchung zu gering.

Zur Verarbeitung gelangte das Knackquecksilber in Portionen von circa 200 Gramm. Es wurde mit ungefähr 800 Cm. Wasser übergossen und mit Natriumamalgam behandelt, bis durch Schwefelammonium kein Quecksilber mehr nachzuweisen war. Die Lösung wurde auf 1000 Ccm. verdünnt. Je 250 Ccm. dieser Flüssigkeit wurden nun zu 500 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (1:5) allmählich und unter Abkühlung zugesetzt. Die Mischung färbt sich gelb oder rosenroth und riecht, besonders wenn nicht gut gekühlt

---

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 232.

wird, stark nach Blausäure. Bei roth gefärbter Flüssigkeit verschwindet die Färbung nach kurzer Zeit und geht in gelb über. Das Gemisch wurde nun sofort mit Aether ausgeschüttelt und der Aether von der wässrigen Flüssigkeit möglichst schnell getrennt. In der Aetherlösung macht sich nach kurzer Zeit eine Temperaturerhöhung bemerkbar, welche oft so stark wird, dass der Aether ins Sieden geräth. Da nach dem Abdunsten ein fester Rückstand blieb, so wurde versucht, den Körper durch Abdestilliren des Aethers zu gewinnen. Bei diesem Versuch geschah es wiederholt, dass, nachdem zwei Drittel des Aethers abdestillirt waren, ein in der Retorte fest gewordener Rand sich unter Bildung einer grossen Menge rother Dämpfe fast explosionsartig zersetzte, trotzdem die Temperatur 40° kaum erreicht haben konnte. Der Versuch, den Aether durch Abblasen zu entfernen, musste bald unterlassen werden, da hierbei eine flüchtige Verbindung auftrat, die zwar nur einen schwach stechenden Geruch besass, aber die Augen und die Schleimhäute der Nase aufs Unerträglichste angriff. Es gelang auf keine Weise, dieses flüchtigen Körpers habhaft zu werden. Die Vermuthung, dass derselbe Cyansäure sei, bestätigte sich nicht; wenigstens wurde durch Auffangen des abdestillirten Aethers über Ammoniak und nachheriges Eindampfen kein Harnstoff erhalten. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieser Geruch, den auch Ehrenberg bei der Einwirkung trockener Salzsäure auf trockenes Knallquecksilber wahrnahm, der freien Knallsäure zukommt.

Die Aetherlösung wurde nun in einen Kolben gegeben, durch dessen dreifach durchbohrten Stopfen ein Thermometer eingesetzt und ein leicht verschiebbares Rohr bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit geführt. Die dritte Oeffnung wurde mittelst Gummischlauchs mit dem oberen Theil eines Liebig'schen Kühlers verbunden, welcher durch eine luftdicht schliessende Vorlage mit einer Saugpumpe in Verbindung stand. Auf diese Weise wird sowohl ein Theil des Aethers wiedergewonnen, als auch die Verbreitung der flüchtigen und, wie es scheint, auch giftigen Verbindung in die Luft verhindert.

Im Anfang kann man die ätherische Lösung durch Einstellen in heisses Wasser im Sieden erhalten, muss jedoch das Ansetzen eines festen Randes verhindern. Ist ungefähr ein Drittel des Aethers verdampft, so erhält man die Temperatur auf ca. 30°, bis das Volumen noch den dritten Theil der ursprünglichen Flüssigkeit beträgt. Nun entfernt man das warme Wasser. Die Aetherlösung kühlt sich sehr schnell ab, und es scheidet sich in reichlicher Menge ein krystallinisches Produkt aus. Oft schiesst dasselbe in prachtvollen, grossen Krystallnadeln an. Man unterbricht alsdann das Durchsaugen von Luft, bringt die Krystallmasse auf ein Filter, lässt gut ablaufen und wäscht einige Male mit Aether nach, wobei allerdings ein kleiner Verlust entsteht. Auf die weitere Verarbeitung der Mutterlaugen, welche das zweite Spaltungsprodukt der Knallsäure, die Isocyanilsäure enthalten, soll weiter unten zurückgekommen werden. Der abdestillirte Aether roch schwach nach Blausäure, welche durch ihre bekannten Reactionen nachgewiesen wurde.

Isocyanursäure, $C_3N_3O_3H_3 + 3H_2O$.[1])

Die zwischen Fliesspapier abgepresste Substanz stellt einen weissen oder etwas gelblichen, in schönen Nadeln krystallisirten, geruchlosen Körper dar, welcher Lackmus röthet und kohlensaure Salze zersetzt, somit eine Säure ist. Dieselbe ist ziemlich unbeständig; schon nach kurzer Zeit färben sich die Krystalle gelb und riechen schwach nach Blausäure. Eine grössere Portion, welche circa zwölf Wochen gestanden hatte, zeigte sich sowohl im Aussehen als auch im chemischen Verhalten völlig verändert; ich werde später auf das entstandene Umsetzungsprodukt zurückkommen. Das frisch dargestellte Produkt löst sich leicht in Alkohol, Benzol, etwas schwerer in kaltem Wasser und Aether. In lauwarmem Wasser löst es sich leicht zu einer strohgelben Flüssig-

[1]) Eine Verwechselung der „Isocyanursäure“ mit der „Fulminursäure“ ist wohl ausgeschlossen, da die für letztere früher gebrauchte Bezeichnung „Isocyanursäure“ gegenwärtig aus der Literatur verschwunden ist.

keit, aus der es beim Erkalten in prachtvollen, glasglänzenden Nadeln krystallisirt. Beim Erhitzen färbt sich die wässrige Lösung dunkler und zersetzt sich schliesslich unter Gasentwicklung. Längere Zeit im Rohr auf 130° erhitzt, liefert die Lösung lediglich Kohlensäure und Ammoniak; Harnstoff oder Guanidin waren nicht nachzuweisen.

Die wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen prachtvoll zinnoberrothen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen orangegelben, mit essigsaurem Blei einen schön citronengelben, mit schwefelsaurem Kupfer einen dunkelgrünen Niederschlag. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt die Säure und verbrennt mit ruhiger Flamme. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 81°. Da die Analysen der frisch dargestellten lufttrockenen Säure zu keinen übereinstimmenden Resultaten führten, so wurde die Substanz, nachdem sie längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, aus absolut wasserfreiem Aether, in dem sie sich schwer löste, umkrystallisirt. Die so gewonnene Säure stellte ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver dar, welches über Schwefelsäure nicht mehr an Gewicht verlor. Der Körper, welcher frisch bereitet bei 81° schmolz, war jetzt bei 105° noch nicht geschmolzen, explodirte jedoch bei 106°, und zwar so heftig dass von der geringen Menge das Oelbad und Thermometer zertrümmert wurden. Die Vermuthung, dass beim Umkrystallisiren aus trockenem Aether die Säure ihr Krystallwasser verloren habe, bestätigte sich. Ueber Schwefelsäure erfolgte die Entwässerung sehr langsam und unvollständig. Erst nach Verlauf von vier Monaten hatten 1,1275 Gr. der Säure 0,29 Gr. Wasser, also 25,7% verloren.

Die wasserfreie Säure bildet ein weisses, sowohl beim Erhitzen auf Platinblech, als auch bei starkem Reiben im Porzellanmöser explodirendes, im Uebrigen aber beständiges Pulver, das sich leicht in Alkohol, schwer in Aether löst.

Die Analysen der aus Aether umkrystallisirten wasserfreien Säure führten zu der einfachen Formel: HCNO.

Analysen:

0,2202 Grm. Substanz gaben 0,2252 Grm. CO_2 und 0,0546 Grm. H_2O, entsprechend 27,88% C und 2,77% H.

0,3671 Grm. Substanz gaben 0,3710 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O, entsprechend 27,6 % C und 2,64 % H.

0,1572 Grm. Substanz lieferten 43,4 Ccm. N bei 766 Mm. Bar. und 15°, entsprechend 32,6 % N.

	Berechnet für HCNO.	Gefunden. I.	II.
C	27,90 %	27,88	27,60
H	2,32 „	2,77	2,64
N	32,56 „	32,60	—

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten und nur zwischen Fliesspapier abgepressten Säure ergab folgende Zahlen:

0,4078 Grm. Substanz gaben 0,2852 Grm. CO_2 und 0,1952 Grm. H_2O, entsprechend 19,07 % C und 5,3 % H.

Für $HCNO + H_2O$ berechnen sich 19,6 % C und 4,9 % H, so dass also der wasserhaltigen Säure die einfachste Formel $HCNO + H_2O$ zukommt. Ein eingehendes Studium ihrer Salze lehrt indess, dass die Molecularzusammensetzung der Säure der Formel $C_3N_3O_3H_3 + 3H_2O$ entspricht.

Verhalten der Isocyanursäure gegen Salzsäure.

Da Knallquecksilber, mit Salzsäure behandelt, Hydroxylamin liefert, so lag der Versuch nahe, auch das Verhalten der vorliegenden Säure gegen Salzsäure zu prüfen. Sie wurde deshalb mit concentrirter Salzsäure eingedampft. Die zurückbleibende Masse löste sich vollständig in kochendem absolutem Alkohol und krystallisirte beim Erkalten in der Form des salzsauren Hydroxylamins wieder aus. Der Schmelzpunkt von 151°, das charakteristische Verhalten gegen ammoniakalische Kupferlösung, sowie der schwarze Niederschlag, welcher entstand, wenn man die Lösung mit Quecksilberchlorid und Natronlauge versetzte, bewiesen zur Genüge, dass wirklich salzsaures Hydroxylamin vorlag.

Verhalten gegen Kalilauge.

Beim Erwärmen der Säure mit concentrirter Kalilauge tritt sehr bald der Geruch nach Ammoniak auf. Das sich entwickelnde Gas wurde in Salzsäure aufgefangen, die so erhaltene Flüssigkeit eingedampft, und die zurückbleibende

Salzmasse aus absolutem Alkohol einigemale umkrystallisirt. Das Salz bestand lediglich aus Chlorammonium.

0,4127 Grm. des daraus dargestellten Platinchloriddoppelsalzes lieferten 0,1801 Grm. Platin, entsprechend 43,6 % Chlorammoniumplatinchlorid verlangt 44,1 %.

Secundäres isocyanursaures Ammonium,

$$C_3N_3O_3H\begin{cases}NH_4\\NH_4\end{cases}.$$

Die Darstellung des Ammoniumsalzes durch Neutralisiren der Säure und Eindampfen gelang nicht, da sich die Flüssigkeit beim Erwärmen stets dunkler färbte und sich dabei zersetzte. Auch ein Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure wollte nicht gelingen. Es wurde daher die Säure in absolutem Alkohol gelöst und 12procentiges alkoholisches Ammoniak zugefügt. Sofort entstand ein reichlicher citronengelber Niederschlag, der, abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, ein hellgelbes amorphes Pulver darstellt. Dasselbe Salz entsteht auch, wenn man trockenes Ammoniakgas in die im Anfang erwähnte Aetherlösung (erhalten durch Ausschütteln der mit Schwefelsäure versetzten Knallnatriumlösung) einleitet.

Die Analyse des aus alkoholischer Säurelösung gefällten und über Schwefelsäure getrockneten Körpers führte zu folgenden Resultaten:

0,2254 Grm. Substanz gaben 0,1908 Grm. CO_2 und 0,1156 Grm. H_2O, entsprech. 23,1 % C und 5,7 % H.

0,3854 Grm. Subst. gaben 0,3228 Grm. CO_2 und 0,1976 Grm. H_2O entsprech. 22,83 % C und 5,70 % H.

0,1086 Grm. Subst. gaben 39,6 Ccm. N bei 16° und 757 Mm. Bar., entsprech. 42,3 % N.

0,2098 Grm. Subst. gaben 77,0 Ccm. N bei 16° und 752 Mm. Bar., entsprech. 42,3 % N.

	Berechnet für $C_3N_3O_3H(NH_4)_2$.	Gefunden. I.	II.
C	22,7 %	23,1	22,83
H	5,5 „	5,7	5,70
N[1]	42,8 „	42,3	42,30

[1]) Die geringe Differenz der für Kohlenstoff und Stickstoff gefundenen Zahlen mit den für die Formel berechneten ist darauf zurück-

Auf dem Platinblech verbrennt das isocyanursaure Ammonium mit ruhiger Flamme, ohne zu schmelzen. Mit Schwermetallen giebt die wässrige Lösung, ebenso wie die freie Säure, unlösliche Niederschläge.

In Wasser löst sich das Salz zu einer strohgelben Flüssigkeit, welche sich aber sehr schnell, auch in der Kälte, dunkler färbt und Ammoniak entwickelt. Wird die Lösung erhitzt, so tritt unter Entwicklung grosser Mengen von Ammoniak und von Kohlensäure Zersetzung ein. Dieselbe scheint je nach der Concentration der Lösung verschieden zu verlaufen. Einmal konnte durch Eindampfen der zersetzten Lösung, schwaches Ansäuern mit Salzsäure und Versetzen mit Goldchloridlösung Guanidin nachgewiesen werden, indem nach kurzer Zeit die prachtvollen, charakteristischen Nadeln von Guanidin-Goldchlorid sich bildeten. Die Zersetzung erfolgt in diesem Falle jedenfalls im Sinne der Gleichung:

$$C_3N_3O_3H(NH_4)_2 + H_2O = CN_3H_5 + 2NH_3 + 2CO_2$$

Harnstoff, der sich nach der Formel:

$$C_3N_5O_3H_9 + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + 2CO_2 + 3NH_3$$

hätte bilden können, wurde in keinem Falle nachgewiesen.

Primäres isocyanursaures Ammonium, $C_3N_3O_3H_2NH_4$.

Lässt man die kalt bereitete, wässrige Lösung des secundären Salzes stehen, so beginnt nach einiger Zeit unter Dunkelfärbung und Ammoniakabgabe eine Ausscheidung kleiner, glänzender, harter Krystalle, welche sich fest an die Gefässwandung anlegen. Schneller erfolgt die Krystallisation beim Reiben mit einem Glasstab. Bei ungestörter Krystallisation sind die Kryställchen wohl ausgebildet und ist die Krystallform eine Combination von Mikro- und Makrodoma mit basischem Pinakoïd.

---

zuführen, dass das Salz beim Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure langsam Ammoniak abgiebt. Analysen von Salzen, welche längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatten, zeigten noch grössere Zahlenunterschiede.

Durch Auswaschen mit Wasser kann der darin unlösliche Körper leicht rein erhalten werden. Durch Kochen mit Wasser erleidet das Salz dieselbe Zersetzung wie das secundäre; es löst sich unter Entwicklung von Ammoniak und Kohlensäure zu einer gelben, nicht wieder krystallisirenden Flüssigkeit. Getrocknet stellt es ein weisses oder etwas gelbliches Pulver dar, das auf dem Platinblech ruhig und ohne zu schmelzen verbrennt.

Analysen:

0,2822 Grm. Subst. gaben 0,2578 Grm. CO_2 und 0,1152 Grm. H_2O, entsprech. 24,9 % C und 4,54 % H.

0,258 Grm. Subst. gaben 84,4 Ccm. N bei 15° und 762 Mm. Bar., entsprech. 0,0991 Grm. N oder 38,4 %.

Berechn. für obige Formel.		Gefunden.
C	24,66 %	24,90
H	4,11 „	4,54
N	38,36 „	38,40

Isocyanursaures Methylamin $C_3N_3O_3H \left\{ \begin{matrix} NH_3 . CH_3 \\ NH_3 . CH_3 \end{matrix} \right.$.

Das Methylaminsalz, das gleichfalls nicht durch Sättigen der Säure mit wässrigem Methylamin erhalten werden kann, wurde analog dem Ammoniumsalz gewonnen. Die alkoholischen Lösungen müssen indess etwas concentrirter genommen werden. Nach einiger Zeit fällt das Salz in schön gelben, kleinen Nadeln aus. Im Aussehen und in seinem sonstigen Verhalten ähnelt es ganz dem Amoniumsalz, unterscheidet sich jedoch dadurch von letzterem, dass beim Stehen der wässrigen Lösnng keine Ausscheidung eines Monomethylaminsalzes erfolgt.

0,1690 Grm. Subst. lieferten 52,6 Ccm. N bei 13° und 759 Mm. Bar., entsprech. 0,06208 Grm. N oder 36,73 %.

Berechnet für $C_3N_3O_3H.(NH_3.CH_3)_2$ an N = 36,65 %.

Isocyanursaures Kalium, $C_3N_3O_3K_3$.

Das Salz kann ebenfalls nur auf dieselbe Weise wie das Ammoniumsalz dargestellt werden, d. h. durch Mischen einer alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Kalilauge.

Getrocknet ist es schön gelb, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Merkwürdigerweise wird in diesem Falle nicht (wie bei der Bildung des Ammoniumsalzes) ein secundäres, sondern ein tertiäres Salz erhalten.

0,3760 Grm.	Subst.	gaben	0,3442 Grm.	KCl,	entsprech.	48,00 %	K.
0,4030 „	„	„	0,3700 „	„	„	48,10 „	„
0,2328 „	„	„	0,2118 „	„	„	47,70 „	„

Berechnet für $C_3N_3O_3K_3$ an K 48,1 %.

Die Kaliumbestimmungen wurden durch Eindampfen des Salzes mit Königswasser ausgeführt.

Isocyanursaures Blei, $C_3N_3O_3HPb + H_2O$.

Dasselbe wird durch Fällen der wässrigen Säurelösung mit einer Lösung von essigsaurem Blei erhalten. Der ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag stellt ein schön citronengelbes, beim Erhitzen schwach verpuffendes Pulver dar, gänzlich unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in kochendem Wasser. Ueber Schwefelsäure verliert das Salz sein Krystallwasser nicht. Durch Erwärmen auf circa 70° tritt Zersetzung ein, wobei es sich braun färbt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,509 Grm. Subst. gaben 0,4348 Grm. $PbSO_4$, entspr. 58,8 % Pb.
0,4388 „ „ „ 0,3752 „ „ „ 58,3 „ „
0,3018 „ „ „ 0,2593 „ „ „ 58,8 „ „
1,5824 „ „ „ 0,5820 „ CO_2 und 0,1290 Grm. H_2O. entsprech. 10,05 % C und 0,908 % H.
0,1484 „ „ „ 14,7 Ccm. N bei 10° und 753 Mm. Bar., entsprech. 11,7 % N.
0,4058 „ „ „ 41,8 Ccm. N bei 11° und 738 Mm. Bar., entsprech. 11,89 % N.

	Berechnet für obige Formel.	Gefunden. I.	II.
Pb	58,70 %	58,30	58,80
C	10,20 „	10,05	—
H	0,85 „	0,908	—
N	11,90 „	11,70	11,89

Isocyanursaures Silber, $C_3N_3O_3H.Ag_2 + H_2O$.

Versetzt man die wässrige Lösung der Säure mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich sofort ein prachtvoll zinnoberrother, gallertartiger Niederschlag ab, welcher, gut ausgewaschen und getrocknet, ein zinnoberrothes oder ziegelrothes Pulver darstellt. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es ziemlich heftig, ebenso beim Reiben im Mörser. Eine grössere Portion, zum Glück noch theilweise feucht, explodirte beim Zerreiben, eine andere, kleinere Portion beim Versuch, sie im Luftbade zu entwässern, und zwar bei ungefähr 86°. In kaltem Wasser ist das Salz so gut wie unlöslich, in kochendem sehr schwer löslich. Aus heisser Lösung krystallisirt es beim Erkalten wieder aus und zwar in mikroskopisch kleinen, sechsseitigen Tafeln, deren Seiten so stark gekrümmt sind, dass der Krystall die Form einer Scheibe besitzt. In Ammoniak oder Salpetersäure ist das Salz leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren, resp. Alkalien wieder gefällt. Mit Salzsäure eingedampft, liefert das isocyanursaure Silber ebenso, wie die freie Säure, salzsaures Hydroxylamin. Wird das bei der Darstellung des Salzes erhaltene Filtrat vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man abermals einen, diesmal orangegelben Niederschlag, jedenfalls weil die freigewordene Salpetersäure einen Theil des in Säuren löslichen Silbersalzes gelöst hatte. Merkwürdigerweise zersetzt sich dieser Niederschlag sehr schnell unter Schwarzfärbung, und gelang es nie, ihn unzersetzt trocken zu erhalten.

Wird zur Darstellung des Silbersalzes eine alkoholische Säurelösung und eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silber genommen, so liefert das Filtrat mit alkoholischem Ammoniak ebenfalls wieder den orangegelben Niederschlag, der sich in diesem Falle nicht zersetzt, auch beim Kochen mit Wasser ziemlich beständig ist. Die Silberbestimmung dieses Salzes ergab 50,5 % Silber, wonach man den Niederschlag wohl als Gemisch eines secundären und eines primären Salzes ansehen kann. Da die Analysen der verschiedenen Silbersalze sehr oft eine geringere Menge Silber

ergaben, als für secundäres Salz verlangt wird, so ist wohl anzunehmen, dass bei der Darstellung geringe Mengen eines primären oder sauren Salzes mit entstehen und sich dem secundären Salz beimischen.

Die Silberbestimmungen in den auf verschiedene Weise dargestellten Salzen ergaben folgende Zahlen:

Silbersalz aus wässriger Säurelösung:

1.	0,5188	Grm. Subst.	gaben	0,3914	Grm. AgCl,	entspr.	56,78	%	Ag.
	0,3786	„	„	0,2862	„	„	56,8	„	„
2.	0,6600	„	„	0,5119	„	„	59,2	„	„
	0,4042	„	„	0,3212	„	„	59,7	„	„
3.	0,5572	„	„	0,4512	„	„	60,9	„	„

Silbersalz aus alkoholischer Säurelösung und alkoholischer Silberlösung:

4.[1]	0,4064	Grm. Subst.	gaben	0,3314	Grm. AgCl,	entspr.	61,1	%	Ag.
	0,3204	„	„	0,2594	„	„	61,0	„	„

Silbersalz aus der Mutterlauge von 4. und alkoholischem Ammoniak:

0,3848	Grm. Subst.	gaben	0,2602	Grm. AgCl,	entspr.	50,8	%	Ag.
0,5379	„	„	0,3610	„	„	50,5	„	„

Berechnet für $C_3N_3O_3HAg_2 = 62,9\ \%$ Ag.
„ „ $C_3N_3O_3H.Ag_2 + H_2O = 60,0$ „ „
„ „ $C_3N_3O_3H_2Ag = 45,7$ „ „

Einwirkung von Jodäthyl auf isocyanursaures Silber.

Die Resultate dieser Untersuchung sind wenig befriedigend, da die bei der Einwirkung von Jodäthyl auf isocyanursaures Silber entstehenden Produkte auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnten und eine Trennung und Reinigung nur unvollständig gelang. Ausserdem scheinen, wie das Auftreten von Kohlensäure beweist, tiefer gehende Zersetzungen stattzufinden. Es sollen die Resultate daher hier nur kurz angeführt werden. Die Einwirkung des Jodäthyls verläuft ziemlich stürmisch, und wurde dasselbe zur

[1]) Das Silbersalz zur Analyse 4. wurde nachträglich bei 75° getrocknet und ergab unter Berechnung des Wasserverlustes 63,4 und 63,0 % Silber, also Zahlen, welche dem wasserfreien Salze sehr nahe kommen.

Mässigung der Reaction mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt. Durch Auswaschen des entstandenen Jodsilbers mit Alkoholäthergemisch wurde ein braunes, stark nach einem Carbylamin riechendes Filtrat und durch Abdampfen desselben eine dunkelgefärbte, halbflüssige, harzige Masse erhalten. Dieselbe wurde mit Aether ausgewaschen und der Aether verdampft, wobei es einmal gelang, aus der nach dem Verdampfen des Aethers verbleibenden heller gefärbten Masse kleine Krystallnadeln zu erhalten, welche sich durch Absaugen auf einer Gypsplatte und Umkrystallisiren aus Alkohol weiter reinigen liessen. Der Körper stellte so kleine, schuppige, fast farblose Krystalle dar, deren Schmelzpunkt bei 55°—56° lag. Sie verbrannten auf dem Platinblech ohne Rückstand. In Ammoniak lösten sie sich leicht, und hinterliess diese Lösung beim Verdampfen eine weisse, schön krystallisirende, bei 106° schmelzende Masse. Zu einer Analyse war die Menge zu klein, und gelang es auch bei oft wiederholten Versuchen auf keine Weise, den Körper wieder zu erhalten.

Die nach dem Auswaschen mit Aether verbleibende Masse, welche sich leicht in Alkohol löste, durch Aether aber wieder gefällt wurde, wurde durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung, sowie durch öfter wiederholtes Auflösen in Alkohol und wieder Ausfällen mit Aether zu reinigen versucht. Man erhielt so eine halbflüssige, gelbbraune Masse von eigenthümlich gewürzhaftem Geruch, welche mit Salzsäure eingedampft Hydroxylamin, mit Kalilauge erhitzt, neben Ammoniak, Aethylamin lieferte.

Da die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sich nicht allzuweit von den für einen wasserhaltigen Diäthyläther der Formel $C_3N_3O_3H\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + 2H_2O$ berechneten entfernen, so seien einige dieser Analysen hier angeführt:

0,4572 Grm. Substanz gaben 0,6240 Grm. CO_2 und 0,3076 Grm. H_2O, entsprech. 37,2 % C und 7,48 % H.

0,3938 Grm. Substanz gaben 0,5362 Grm. CO_2 und 0,2652 Grm. H_2O, entsprech. 37,1 % C und 7,48 % H.

0,2207 Grm. Substanz lieferten 39 Ccm. N bei 14° und 743 Mm. Bar., entsprech. 20,3 % N.

Berechnet		Gefunden.	
$C_3N_3O_3H(C_2H_5)_2 + 2H_2O$.		I.	II.
C	38,00 %	37,20	37,10
H	7,24 „	7,48	7,48
N	19,00 „	20,30	—

Umsetzungsprodukt der Isocyanursäure.

Wie schon oben erwähnt, erleidet die Isocyanursäure bei längerer Aufbewahrung eine Veränderung. Eine grössere Menge der wasserhaltigen Säure, welche in einem verschlossenen Glase ein Vierteljahr gestanden hatte, gab mit salpetersaurem Silber in wässriger Lösung nicht mehr den rothen, sondern einen weissen, mit schwefelsaurem Kupfer einen dunkelgrünen, mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Quecksilberoxyd keinen Niederschlag. Zur Reinigung wurde der Körper mit Wasser ausgewaschen und wiederholt aus siedendem Wasser, durch welches er nicht zersetzt wird, umkrystallisirt, bis er mit schwach ammoniakalischer Kupferlösung keine Fällung mehr gab, also frei von Isocyanursäure war. Der Körper stellt so ein weisses oder gelbliches, klein krystallinisches Produkt von saurer Reaction dar, mit Alkalien und einigen Metallen Salze bildend. Er ähnelt sehr der von Ehrenberg[1]) dargestellten Isofulminursäure, unterscheidet sich jedoch von derselben durch seine geringere Löslichkeit in Wasser, sowie dadurch, dass er in der Hitze schmilzt und mit Wasser krystallisirt. Ich nenne ihn, indem ich mit Zustimmung Ehrenberg's die von diesem beschriebene Säure als α-Isofulminursäure bezeichne,

β-Isofulminursäure, $C_3N_3O_3H_3$.

Die Säure löst sich in 32 Thle. Wasser von 10° und 15,2 Thle. Alkohol (95procentig) von 15° und krystallisirt aus Wasser bei langsamem Erkalten in kleinen, glasglänzenden Nadeln. Sie verträgt längeres Erhitzen auf 100°, verbrennt auf dem Platinblech ruhig mit weisser Flamme und krystallisirt mit Wasser. 1,4014 Grm. verloren, bei 100° getrocknet, 0,3634 Grm. an Gewicht, was einem

[1]) Ehrenberg, dies. Journ. [2] 30, 55.

Wassergehalt von 25,9 % entspricht. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 188°, die wasserfreie unter Zersetzung bei 196°. Durch Salzsäure, selbst durch concentrirte, wird sie nicht verändert. Mit salpetersaurem Silber giebt die Säure einen weissen, mit schwefelsaurem Kupfer einen hellgrünen, schweren Niederschlag, mit essigsaurem und basisch essigsaurem Blei, ebenso mit Quecksilberchlorid keine Fällung, mit ammoniakalischer Kupferlösung, auch nach tagelangem Stehen, kein schwerlösliches Salz.

Analysen der wasserfreien Säure:

0,3270 Grm. Subst. gaben 0,3408 Grm. CO_2 und 0,0770 Grm. H_2O, entsprech. 28,4 % C und 2,62 % H.

0,1942 Grm. Subst. gaben 55,6 Ccm. N bei 13° und 732 Mm. Bar., entsprech. 32,57 % N.

	Berechnet für $H_3C_3N_3O_3$.	Gefunden.
C	27,90 %	28,40
H	2,32 „	2,62
N	32,56 „	32,57

Da, wie oben bemerkt, die Säure mit 25,9 % Wasser krystallisirt, so kommen auf je 2 Moleküle 5 Moleküle Wasser

β-Isofulminursaures Ammonium, $C_3N_3O_3H_2 . NH_4$.

Dasselbe wurde erhalten durch Eindampfen der Säure mit Ammoniak. Es bildet ein weisses, in Wasser sehr leicht lösliches und daraus in Nadeln krystallisirendes Salz. Mit salpetersaurem Silber und schwefelsaurem Kupfer giebt es dieselben Niederschläge wie die freie Säure.

0,2378 Grm. Subst. lieferten 75,4 Ccm. N bei 10° und 763 Mm. Bar., entsprech. 38,12 % N.

Für $C_3N_3O_3H_2 . NH_4$ berechnen sich 38,36 % N.

β-Isofulminursaures Silber, $C_3N_3O_3H_2 . Ag$.

wurde dargestellt durch Fällen der wässrigen Säurelösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silber und verhält sich genau wie Ehrenberg's α-isofulminursaures Silber. In kaltem Wasser fast ganz unlöslich, wird es von kochendem Wasser etwas gelöst, worauf es beim Erkalten sich in kleinen Nadeln wieder ausscheidet. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es schwach. Mit Jodäthyl reagirt es nicht.

0,3570 Grm. Subst. gaben 0,2154 Grm. AgCl oder 0,16216 Grm. Ag, entsprechend 45,42 %.

0,3960 Grm. Subst. gaben 0,2394 Grm. AgCl oder 0,1802 Grm. Ag, entsprechend 45,50 %.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	45,7 %	45,42 und 45,5

Das auf dieselbe Weise mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer erhaltene Kupfersalz ist grünlich weiss, krystallinisch, in kaltem Wasser völlig unlöslich.

β-Isofulminursaures Barium, $(C_3N_3O_3H_2)_2Ba$, wird leicht erhalten durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit kohlensaurem Barium. War die Lösung concentrirt, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, sehr schön ausgebildeten, rhombischen Tafeln. Die von Ehrenberg beschriebene „wetzsteinartige" Form habe ich nicht beobachten können.

0,3714 Grm. Subst. gaben 0,2170 Grm. $BaSO_4$ oder 0,1276 Grm. Ba, entsprechend 34,36 %.

Berechnet an Ba für obige Formel sind 34,86 %.

Die weitere Verarbeitung der bei Darstellung der Isocyanursäure verbleibenden ätherischen Mutterlaugen ergab einen Körper von der empirischen Zusammensetzung HCNO, von schwach sauren Eigenschaften, der in der Bildung seines allerdings unbeständigen Silbersalzes der Liebig'schen Cyanilsäure[1]) ähnelt, weshalb ich ihn vorläufig Isocyanilsäure nennen werde. Festzustellen bleibt, ob beide Körper thatsächlich in näherer Beziehung zu einander stehen.

Werden die ätherischen Mutterlaugen der freiwilligen Verdunstung überlassen, so resultirt ein Rückstand, welcher sich nur theilweise in kaltem oder lauwarmem Wasser löst. Im Verlauf der Arbeiten erwies es sich als praktisch und die Ausbeute vermehrend, wenn man den Mutterlaugen etwas Wasser zusetzte und den Aether über dem Wasser verdunsten liess. Die in Wasser leicht löslichen Körper, unter

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 10, 84.

denen jedenfalls Isocyanursäure vorherrscht, blieben dann gelöst und liessen sich leichter entfernen. Das Gemisch von Wasser und Mutterlaugen wurde vor der Verarbeitung stets ein bis zwei Tage stehen gelassen. Die Reindarstellung der Isocyanilsäure erfordert einige Uebung und Aufmerksamkeit.

Nachdem die wässrige Lösung von dem Ungelösten getrennt ist, wird mit kaltem Wasser einmal nachgewaschen, der Rückstand in einen Kolben gegeben und mit ungefähr dem gleichen Gewicht Wasser gelinde, höchstens auf 40° erwärmt, worauf man abgiesst und das Auslaugen mit Wasser nochmals wiederholt, indem man die Temperatur schon auf 50° erhöht. Erhitzt man gleich zum Kochen, so tritt fast stets unter Braunfärbung eine Reaction ein, und beim Erkalten findet keine Krystallisation statt. Aus der abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt gewöhnlich schon eine geringe Menge des Körpers aus. Den Rückstand kann man mit einer neuen Portion Wasser schon bis 80° erhitzen, die Lösung abgiessen und hierauf den Rest der festen Produkte mit Wasser bis zur Lösung kochen und filtriren. Nach dem Erkalten wird von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirt und einige Male umkrystallisirt, bis Silberlösung keine Trübung (von isocyanursaurem Silber) mehr giebt.

Die so erhaltene reine

Isocyanilsäure, HCNO,

besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Beim langsamen Erkalten bilden sich schöne weisse, glänzende Nadeln, bei gestörter Krystallisation kleine, harte Krystalle. Getrocknet stellt der Körper ein weisses, grobkrystallinisches Pulver dar. Auf dem Platinblech verbrennt er ohne vorher zu schmelzen ruhig und ohne Rückstand. Während er in kochendem Wasser sehr leicht löslich ist, bedarf er 400 Theile Wasser von 20° zur Lösung. Von Alkohol und Aether wird er leicht aufgenommen. Gegen Lackmuspapier reagirt die Substanz schwach sauer. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt sie unverändert aus. Mit Silber-, Kupfer-, Blei- oder Quecksilbersalzen giebt die wässrige Lösung keine Fällung, wohl aber entsteht mit Silberlösung bei vorsichtigem

Zusatz von Ammoniak ein orangegelber, dem isocyanursauren Silber ähnlicher Niederschlag, der sich jedoch sehr schnell unter Schwarzfärbung verändert. Der Versuch, den Niederschlag unzersetzt dadurch zu erhalten, dass man die Körper in alkoholischer Lösung, statt in wässriger, zusammenbrachte, ergab dasselbe ungünstige Resultat. Ein Salz auf dieselbe Weise, wie das Ammonium- oder Kaliumsalz der Isocyanursäure durch Mischen alkoholischer Lösungen darzustellen, misslang ebenfalls. Alkoholisches Ammoniak erzeugte in der alkoholischen Lösung des Körpers gar keinen, alkoholische Kalilauge einen gelben Niederschlag, der sich aber ebenfalls sehr schnell unter Braunfärbung zersetzte. Es musste daher von der Untersuchung dieser Niederschläge abgesehen werden.

Analysen der Säure:

0,3250 Grm. Subst. gaben 0,3310 Grm. CO_2 und 0,0722 Grm., entsprechend 27,77 % C und 2,46 % H.

0,7124 Grm. Subst. gaben 0,7228 Grm. CO_2 und 0,1704 Grm. H_2O, entsprech. 27,66 % C und 2,64 % H.

0,1299 Grm. Subst. gaben 37 Ccm. N bei 20,5° und 754 Mm. Bar., entsprech. 0,04199 Grm. N oder 32,3 %.

0,1248 Grm. Subst. gaben 36 Ccm. N bei 22° und 754 Mm. Bar., entsprech. 0,04045 Grm. N oder 32,4 %.

0,1286 Grm. Subst. gaben 36 Ccm. N bei 18° und 763 Mm. Bar., entsprech. 0,041749 Grm. N oder 32,46 %.

	Berechnet für HCNO.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	27,90 %	27,77	27,66	—
H	2,32 „	2,46	2,64	—
N	32,56 „	32,30	32,40	32,46

Einwirkung von Kalilauge auf Isocyanilsäure.

Eine sehr bemerkenswerthe Zersetzung erfährt die Säure unter dem Einfluss von concentrirter Kalilauge. Beim Erhitzen mit derselben erhält man zuerst eine gelbe Lösung, welche sich bei weiterem Erhitzen plötzlich dunkler färbt und schliesslich eine prachtvoll intensiv roth-violette Farbe annimmt. Bei fortgesetztem Erhitzen tritt Ammoniakentwicklung ein. Fügt man nach dem Erkalten Alkohol zu,

so wird eine roth-violette Substanz niedergeschlagen, und zwar so vollständig, dass die darüber stehende Flüssigkeit farblos oder nur schwach röthlich erscheint. Geringe Mengen des niedergeschlagenen Körpers färben grosse Mengen Wasser prachtvoll roth. Die wässrige Lösung giebt mit den meisten Schwermetallen gefärbte Niederschläge, mit Chlorbarium eine roth-violette Fällung, dem violursauren Barium ähnlich. Um für Analysen reine Substanz zu erhalten wurde eine grössere Menge der Isocyanilsäure (10 Grm.) mit concentrirter Kalilauge erhitzt, bis sich die Lösung dunkelroth-violett färbte. Beim Erwärmen ist etwas Vorsicht nöthig, da die Reaktion so heftig werden kann, dass die Kalilauge aus dem Kölbchen herausgeschleudert wird. Nach dem Erkalten wurde mit absolutem Alkohol (circa 800 Grm.) vermischt und unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden bei Seite gestellt. Während dieser Zeit schied sich das dunkel-violette Kaliumsalz vollständig aus und setzte sich fest an die Gefässwandungen an, so dass die darüber schwimmende Flüssigkeit leicht abgegossen werden konnte. Nachdem noch mit Alkohol nachgewaschen war, wurde in Wasser gelöst, mit Chlorbariumlösung gefällt, der entstandene gallertartige Niederschlag auf einem Filter gesammelt und gehörig mit warmen Wasser ausgewaschen, bis Chlor nicht mehr nachweisbar war.

Durch Schütteln des ausgewaschenen, noch feuchten Salzes mit einer zur Zersetzung ungenügenden Menge einer Lösung von schwefelsaurem Natrium konnte eine Lösung des reinen Natriumsalzes erhalten werden. Je ein Theil dieser Natriumsalzlösung wurde, zwecks Darstellung des festen Natriumsalzes, des Barium- und des Bleisalzes, mit Alkohol, mit Chlorbariumlösung und mit einer Lösung von essigsaurem Blei gefällt, die Niederschläge gewaschen und getrocknet.

Das so dargestellte Natriumsalz ist dunkel-violett, etwas hygroskopisch (weniger, als das Kaliumsalz), in Wasser mit schön rother Farbe sehr leicht löslich. Das Bariumsalz und das Bleisalz, welche in Wasser fast ganz unlöslich und hellroth-violett gefärbt sind, explodiren beim Erhitzen auf dem Platinblech sehr heftig.

Das Bleisalz wurde zur Analyse verwendet, welche folgende Zahlen ergab:

0,3054 Grm. Substanz gaben 0,2894 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 64,7 % Pb.

0,4446 Grm. Substanz gaben 0,4232 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 64,97 % Pb.

0,569 Grm. Subst. gaben 0,1830 Grm. CO_2 und 0,036 Grm. H_2O, entsprech. 8,77 % C und 0,704 % H.

0,3480 Grm. Subst. gaben 0,1150 Grm. CO_2, entsprech. 9,0 % C und 0,8 % H.

0,3626 Grm. Substanz gaben 25,4 Ccm. N bei 12° und 763 Mm. Druck, entsprech. 0,003025 Grm. N oder 8,34 %.

Es sind dies Zahlen, welche einem Körper der Formel $C_5H_4Pb_2N_4O_6$ nahezu entsprechen.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Pb	65,60 %	64,70	64,97
C	9,50 „	8,77	9,00
H	0,63 „	0,704	0,80
N	8,90 „	8,34	—

Unter der Annahme, dass in dem Bleisalz die beiden Atome Blei vier Atome Wasserstoff substituiren, ergiebt sich für den metallfreien Körper die Formel $C_5H_8N_4O_6$, wonach derselbe der von Städeler[1]) und Strecker[2]) beschriebenen „Uroxansäure" isomer ist. Die Bildung eines gefärbten Kaliumsalzes, sowie die Eigenschaft, vier, durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome zu besitzen, beweist zur Genüge, dass Uroxansäure nicht vorliegt.

Näheren Aufschluss über die Constitution dieses Körpers zu geben, ist mir vorläufig nicht möglich; es sei nur die Vermuthung ausgesprochen, dass er in naher Beziehung zur Harnsäuregruppe steht.

„Freie Knallsäure" aus Knallnatrium und Schwefelsäure.

Der Beweis, dass durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Knallnatriumlösung wirklich freie Knallsäure ent-

---

1) Städeler, Ann. Chem. Pharm. 78, 286.

2) Strecker, das. 155, 177.

steht, und dass sich dieselbe in die beschriebenen beiden Körper, die Isocyanursäure und die Isocyanilsäure spaltet, wird durch folgenden Versuch erbracht. Wird die möglichst schnell bereitete Mischung von Knallnatriumlösung und Schwefelsäure sofort mit Aether behandelt, die Aetherlösung schnell abgehoben und ein Theil derselben sogleich mit einer wässrigen Silberlösung geschüttelt, so erhält man einen weissen Niederschlag. Derselbe, auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet zeigt alle Eigenschaften des Knallsilbers. Er ist ebenso explosiv, löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten genau wie Knallsilber in schönen feinen Nadeln wieder aus. Eine Silberbestimmung des umkrystallisirten Salzes gab die für Knallsilber berechnete Menge (72 %) an Silber.

0,3180 Grm. gaben 0,3044 Grm. AgCl oder 0,229 Grm. Ag, entsprechend 72,0 %.

Lässt man den andern Theil der Aetherlösung ungefähr 10 Minuten stehen und schüttelt dann mit Silberlösung, so erhält man nicht weisses Knallsilber, sondern das rothe Silbersalz der Isocyanursäure. Trennt man die wässrige Flüssigkeit, in welcher das rothe Silbersalz suspendirt ist vom darüber schwimmenden Aether, so giebt dieser beim Verdunsten das zweite Spaltungsprodukt, die Isocyanilsäure. Es hat sich somit die Knallsäure in der kurzen Zeit vollständig in die beiden Körper umgesetzt. Wie schon oben bemerkt, findet bei dieser Umsetzung Wärmeentwicklung statt, welche zuweilen sogar ein Sieden des Aethers veranlasst. Ich zweifle nicht daran, dass auch in der ätherischen Lösung, welche Ehrenberg durch Einwirkung trockner Salzsäure auf trocknes Knallquecksilber[1]) erhielt, Knallsäure zugegen ist, und dass sich dieselbe ebenso hätte nachweisen lassen. Merkwürdig ist aber immerhin, dass diese Knallsäurelösung beim Eintragen in Ammoniak andere Produkte (Isofulminursäure und Isofulminuramid) liefert, als eine gleiche, allerdings wasserhaltige, Lösung beim län-

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 42.

geren Stehen oder beim Einleiten von Ammoniak (Isocyanursaures Ammon, Seite 467.)

Erwähnt sei hierbei noch des Versuches einer synthetischen Darstellung der Knallsäure oder ihrer Isomeren, und zwar aus Monochloracetonitril und salpetrigsaurem Silber nach der Gleichung: $CH_2 . Cl . CN + Ag NO_2 = CH_2 . NO_2 . CN + Ag Cl$. Frisch bereitetes salpetrigsaures Silber wurde zuerst in kleiner Menge mit etwas Monochloracetonitril behandelt. Beim gelinden Erwärmen begann heftige Reaction unter Abscheidung von Chlorsilber. Das Produkt wurde mit Aether ausgezogen, und dieser verdunstet. Der Rückstand, von heftig zu Thränen reizendem Geruch wurde bald fest und krystallinisch, war indess zu irgend einer Untersuchung zu gering. Der Versuch wurde nun mit grösseren Mengen wiederholt, wobei das Monochloracetonitril noch mit dem gleichen Volumen Aether gemischt wurde. Trotz dieser Verdünnung wurde die Reaction so heftig, dass der Kolben platzte und sämmtliches Material verloren ging. Wegen Mangels an dem nur schwer zu beschaffenden Material musste ich von weiteren Versuchen abstehen; doch werden dieselben von anderer Seite unter Zuhilfenahme der polymeren gechlorten Acetonitrile fortgesetzt.

In Nachstehendem gebe ich noch eine kurze Zusammenstellung der wesentlichsten Eigenschaften und Unterschiede der bis jetzt bekannten 16 mehr oder weniger von einander verschiedenen Körper von der einfachsten empirischen Zusammensetzung $HCNO$, hoffend, dass dieses Schema bei dem jetzt gehäuften Material nicht ohne Nutzen sein wird.

1) a. Gewöhnliche Cyansäure (Carbimid, Isocyansäure), $CO . NH$.

Farblose, flüchtige Flüssigkeit.

b. Cyamelid.

Amorph, unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren.

c. Normale Cyansäure, $CN . OH$.

Nur in ihren Aethern bekannt.

2) Knallsäure, $C_2 N_2 O_2 H_2$.

Bildet primäre und secundäre Salze, ist im freien Zustand nicht beständig. Zersetzt sich sehr schnell in zwei Säuren von der gleichen empirischen Zusammensetzung.

3) Nitroacetonitrile[1]), $CH_2 . NO_2 . CN$.

Krystallisirt, schmilzt bei 40°, ist leicht löslich in Alkohol, bildet in Wasser ölige Tropfen.

Ein polymeres Nitroacetonitril ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in kochendem Wasser. Schmelzpunkt 216. Reagirt sauer.

4) Cyanamidokohlensäure[2]), $CN . NH . CO_2H$.

Im freien Zustand nicht bekannt. Bildet Salze der Formel $Me_2 C_2 N_2 O_2$ (jedoch keine der Schwermetalle).

5) Fulminursäure, $C_3 N_3 O_3 H_3$.

Nur primäre Salze bekannt. Undeutlich krystallinisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich, verpufft bei 145°. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Kohlensäure und Ammoniak. Liefert beim Kochen mit ammoniakalischer Kupferlösung, dunkelblaue in Wasser unlösliche Prismen. Das fulminursaure Silber bildet lange, dünne, seidenglänzende Nadeln, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Fulminursaures Ammon aus Wasser gut krystallisirend. Das Bleisalz ist weiss, leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser.

6) Cyanursäuren, $C_3 N_3 O_3 H_3$.

a. Cyanursäure (Tricarbimid) $C_3 N_3 O_3 H_3 + 2 H_2O$.

Krystallisirt aus Wasser in monoklinen Säulen, aus concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure in wasserfreien Quadratoctaëdern. Löst sich in 40 Thln. Wasser und in 300 Thln. Alkohol von 22°. Dreibasisch, bildet aber vorzugsweise primäre und secundäre Salze. Liefert beim Er-

---

[1]) Steiner, Ber. Berl. chem. Ges. 9, 782.

[2]) Meyer, dies. Journ. [2] 18, 419.

hitzen Cyansäure. Giebt beim Erwärmen mit Natronlauge feine, beim Erkalten wieder verschwindende Nadeln von $Na_3C_3N_3O_3$.[1]) Die schwach ammmoniakalische Lösung giebt mit ammoniakalische Kupferlösung beim Erwärmen ein amethystfarbenes, schwerlösliches Salz.

b. α-Cyanursäure, $C_3N_3O_3H_3 + H_2O$.[2])

Kleine Nadeln, krystallisirt aus Salpetersäure ohne Wasser. Sublimirt ohne zu schmelzen. Löslich in 180 Thln. Alkohol von 22°, unlöslich in Aether.

c. β-Cyanursäure.[3])

Leichter löslich in Alkohol und Wasser, sonst wie vorige.

d. Cyanilsäure, $C_3N_3O_3H_3 + 2H_2O$.[4])

Krystallisirt aus Wasser in breiten Blättern, aus Salpetersäure in vierseitigen Prismen. Giebt beim Erhitzen Cyansäure. Mit Ammoniak neutralisirt, giebt sie mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag.

e. Normale Cyanursäure.

Nur in ihren Aethern bekannt.

7) α-Isofulminursäure, $C_3N_3O_3H_3$.[5])

Nur primäre Salze bekannt. Undeutlich krystallinische Masse, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Schmilzt nicht. Das Silbersalz ist weiss, in kochendem Wasser sehr schwer, in kaltem fast gar nicht löslich, bildet aus heissem Wasser krystallisirt, kleine Nadeln. Mit ammoniakalischer Kupferlösung giebt sie keine schwerlösliche Verbindung, mit Blei- und Quecksilbersalzen keine Niederschläge. Das Ammoniumsalz ist sehr leicht löslich, schwer krystallisirbar.

---

1) Hofmann, Ber. Berl. chem. Ges. **3**, 770.
2) Herzig, das. **12**, 170.
3) Herzig, ebendas.
4) Liebig, Ann. Chem. Pharm. **10**, 34.
5) Ehrenberg, dies. Journ. [2] **30**, 38.

8) β-Isofulminursäure, $2\,C_3N_3O_3H_3 + 5\,H_2O$.

(Scholvien.)

Ist in 32 Thln. Wasser von 10° und 15 Thln. Alkohol von 15° löslich. Sie krystallisirt mit Wasser und verwittert an der Luft. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 188°, die wasserfreie bei 196°. Aus Salzsäure krystallisirt sie unverändert aus. Verhält sich im Uebrigen wie α-Isofulminursäure.

9) Isocyanursäure, $C_3N_3O_3H_3 + 3\,H_2O$.

(Scholvien.)

Liefert primäre, secundäre und tertiäre, gefärbte Salze. Leicht löslich in Alkohol, Aether, lauwarmem Wasser, schwerer in kaltem Wasser. Schmilzt bei 81°, explodirt, entwässert bei 106°. Das Silbersalz ist zinnoberroth, explosiv, das Bleisalz gelb, das Quecksilbersalz orangegelb. Mit Ammoniak liefert die Säure ein primäres, in Wasser unlösliches und ein secundäres, leicht lösliches Salz, mit Kalium ein tertiäres gelbes Salz. Ammoniakalische Kupferlösung giebt einen dunkelgrünen Niederschlag. Mit Salzsäure liefert die Säure Hydroxylamin. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich. Die krystallwasserhaltige Säure geht bei längerem Stehen in β-Isofulminursäure über.

10) Isocyanilsäure (CNOH).

(Scholvien.)

Liefert unbeständige Salze. Löst sich schwer in kaltem Wasser (1:400) sehr leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. Schmilzt nicht beim Erhitzen. Wird durch Kochen mit Wasser oder Salzsäure nicht zersetzt. Liefert mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag, wohl aber, wie die Cyanilsäure, auf Zusatz von Ammoniak. Ammoniakalische Kupferlösung giebt keine Verbindung. Kochen mit Kalilauge wirkt unter Bildung eines dunkel-violetten, in Wasser mit rother Farbe löslichen Kalisalzes heftig ein.

Einwirkung von Schwefelharnstoff auf Knallquecksilber.

Nach Ehrenberg's[1]) Untersuchung liefert Rhodanammonium mit Knallquecksilber analog den Chloralkalien, allerdings viel leichter, Fulminursäure. Es blieb zu ermitteln, in welcher Weise die Einwirkung des isomeren Schwefelharnstoffes auf Knallquecksilber verlaufen würde.

Schon Carstanjen und Ehrenberg wiesen in einer früheren Abhandlung[2]) auf diese Reaction hin.

Feuchtes Knallquecksilber wurde in kleinen Mengen in eine warme, concentrirte Lösung von Schwefelharnstoff eingetragen. Die ersten Portionen lösen sich ohne Gasentwicklung klar auf, die Temperatur steigt und bei weiterem Eintragen tritt starke Entwicklung von Kohlensäure ein. Die Reaction wird meist so heftig, dass die Flüssigkeit zum Sieden kommt und sehr oft aus dem Kolben herausschäumt In diesem Falle wurde mit dem Eintragen neuer Portionen von Knallquecksilber gewartet, bis sich die Flüssigkeit etwas abgekühlt hatte. Als die Einwirkung des Knallquecksilbers nachliess, wurde mit dem weiteren Eintragen aufgehört. Am Boden des Gefässes schied sich ein schweres gelbes Oel ab und die Flüssigkeit war durch rothes, zuweilen auch schwarzes, Schwefelquecksilber gefärbt. Gegen Ende der Einwirkung tritt oft, wenn die erste, stürmische Kohlensäureentwicklung vorüber war, und man die Flüssigkeit stehen liess, eine Nachreaction ein unter Auftreten eines zu Thränen reizenden Geruches. Giebt man in diesem Falle nicht sofort kaltes Wasser zu, so werden nach dem Abkühlen keine krystallinischen Produkte erhalten.

Die gewonnene, noch heisse Flüssigkeit wurde von dem Schwefelquecksilber und dem am Boden schwimmenden Oel abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich eine neue Menge des Oeles ab, zugleich aber auch ein prachtvoll in Nadeln krystallisirendes Produkt. Es sei hier gleich angeführt, dass die von diesen Produkten abgegossenen Mutterlaugen grosse

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 64.
[2]) Das. [2] 25, 232.

Mengen von Harnstoff enthielten. Aus den im Laufe der Arbeit gesammelten Mutterlaugen konnte eine ziemliche Menge Harnstoff erhalten werden, in reiner Form allerdings nur nach sehr häufigem Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol. Das im Kolben zurückgebliebene Oel war in viel kochendem Wasser löslich und schied sich beim Erkalten theilweise wieder als Oel, zum grössten Theil aber in schönen Nadeln ab. Man hat es ziemlich in der Hand, mehr oder weniger dieses leicht schmelzenden und schwerer löslichen Körpers zu erhalten, indem sich beim Eintragen von viel Knallquecksilber reichliche Mengen desselben bilden. Bei einem Ueberschuss von Schwefelharnstoff entstehen nur leicht lösliche Produkte, sodass der Körper meist in Lösung bleibt. Es wurde versucht, den offenbar schwerer löslichen und unter Wasser zu einem Oel geschmolzenen Körper von dem andern, leichter löslichen zu trennen und zwar durch häufiges unvollständiges Auflösen und Auskrystallisiren. Es gelang so mit grosser Mühe zwei Körper zu erhalten, von denen der eine, in Wasser leichter lösliche, ungefähr bei 128—130°, der andere, in Wasser schwer lösliche bei 73—75° schmolz.

Das leicht lösliche Salz sowohl, wie auch das schwerlösliche gaben in heisser, wässriger Lösung mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure unter Abscheidung von Rhodanwasserstoff einen schweren, weissen, schön krystallinischen Niederschlag. Die Vermuthung, dass dieses Salz die von Maly[1]) dargestellte Verbindung von Schwefelharnstoff und Quecksilberchlorid $(CSN_2H_4)_2\ Hg\ Cl_2$ sein könne, bestätigte sich, und zwar lieferten sowohl das leicht schmelzende, als auch das schwer schmelzende rhodanwasserstoffsaure Salz dasselbe Produkt.

Die Quecksilber- und Chlorbestimmung der aus concentrirter Salzsäure und Wasser umkrystallisirten salzsauren Salze ergab folgende Zahlen:

I. Aus 75—80° schmelzendem rhodanwasserstoffsaurem Salz:

0,4663 Grm. Substanz gaben 0,2188 Grm. Hg und 0,3142 Grm. AgCl oder 0,07765 Grm. Cl, entsprech. 46,9 % Hg und 16,8 % Cl.

---

[1]) Maly, Ber. Berl. chem. Ges. 9, 172, und Claus, das. 9, 226.

0,4520 Grm. Subst. gaben 0,2134 Grm. Hg, entsprech. 47,2 %.

1,0455 „ „ „ 0,7066 „ AgCl oder 0,1746 Grm. Cl, entsprech. 16,7 % Cl.

II. Aus 125—130° schmelzenden rhodanwasserstoffsaurem Salz:

0,6218 Grm. Subst. gaben 0,2919 Grm. Hg und 0,4262 Grm. AgCl oder 0,10534 Grm. Cl, entsprech. 46,94 % Hg und 16,9 % Cl.

0,4083 Grm. Subst. gaben 0,2795 Grm. AgCl oder 0,0689 Grm. Cl, entsprech. 16,9 %.

Berechnet für $(CSN_2H_4)_2 . HgCl_2$.		Gefunden. I.		II.	
Hg	47,20 %	46,9	47,2	46,94	—
Cl	16,78 „	16,8	16,7	16,9	16,9

Das direct aus Schwefelharnstoff und Quecksilberchlorid dargestellte und aus Salzsäure umkrystallisirte Salz unterscheidet sich in keiner Weise von dem aus dem rhodanwasserstoffsauren Salz mit Salzsäure erhaltenen.

Das Hauptprodukt der Einwirkung von Schwefelharnstoff auf Knallquecksilber ist somit ein Gemisch verschieden zusammengesetzter Doppelverbindungen von Schwefelharnstoff und Rhodanquecksilber, die sich durch Umkrystallisiren kaum trennen lassen und wahrscheinlich analog den bekannten Quecksilberchloridverbindungen $(CSN_2H_4)_2 . HgCl_2$ und $(CSN_2H_4)_4 . HgCl_2$ zusammengesetzt sind. Ausserdem entstehen, wie schon angeführt, Kohlensäure, Schwefelquecksilber und Harnstoff.

Die Resultate vorstehender Untersuchungen sind, kurz zusammengefasst, folgende:

1) Aus einer Lösung von Knallnatrium wird durch verdünnte Schwefelsäure freie Knallsäure abgeschieden, deren Existenz in freiem Zustande durch Darstellung ihres Silbersalzes constatirt wurde.

2) Die Knallsäure ist unbeständig und zersetzt sich in ätherischer Lösung nach kurzer Zeit in zwei Säuren, welche mit ihr gleiche empirische Zusammensetzung haben.

3) Die eine dieser Säuren, die Isocyanursäure, liefert gefärbte Salze mit ein, zwei und drei Atomen Metall, giebt mit Salzsäure eingedampft, Hydroxylamin, mit Kalilauge

Ammoniak. Sie ist krystallwasserhaltig und geht bei längerem Stehen freiwillig in eine isomere einbasische Säure, die β-Isofulminursäure über, welche durch Salzsäure keine Veränderung erleidet.

4) Das zweite Zersetzungsprodukt, die Isocyanilsäure liefert unbeständige Salze. Sie wird durch Salzsäure nicht verändert. Kochende Kalilauge wirkt energisch ein unter Bildung einer der Uroxansäure isomeren Säure, welche ein dunkel-violettes Kaliumsalz bildet.

5) Schwefelharnstoff liefert durch Wechselwirkung mit Knallquecksilber, Schwefelharnstoff-Rhodanquecksilber, Kohlensäure, Schwefelquecksilber und Harnstoff.

Leipzig, Universitätslaboratorium, April 1885.

Ueber die Einwirkung von Aceton auf Anilin.

Entgegnung an C. Engler und P. Riehm

von

Carl Beyer.

In einer schon im Januar dieses Jahres in diesem Journal Bd. 31, 47 publicirten kurzen Mittheilung beschrieb ich Versuche, welche mich von der nach Pauly[1]) und Engler und Heine[2]) aus Anilin und Aceton zu erhaltenden Base $C_6H_5NC(CH_3)_2$ zu Derivaten des Indols führen sollten. Statt des erwarteten Indolabkömmlings erhielt ich zu meiner Ueberraschung eine wohlcharakterisirte Chinolinbase der Formel $C_{11}H_{11}N$, deren nähere Untersuchung ich mir vorbehielt.

Ein halbes Jahr nach dieser Publication veröffentlichen Herr Prof. C. Engler und P. Riehm im Heft 13, S. 2245 der Berichte Mittheilungen über diese Base (die im Wesentlichen — abgesehen von der Beschreibung einzelner Salze —

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 187, 222.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 642.

nur eine Wiederholung meiner Angaben enthalten) trotzdem ihnen meine Mittheilung bekannt ist, und trotzdem sie meine „wohlberechtigten Prioritätsansprüche" selbst anerkennen. Ausserdem stellen sie eine Weiterbearbeitung des Gegenstandes in Aussicht.

Indem ich gegen ein solches in wissenschaftlichen Kreisen nicht gebräuchliches Verfahren Protest erhebe und dasselbe der Beurtheilong der Fachgenossen überlasse, verweise ich Herrn C. Engler und P. Riehm auf eine von ihnen übersehene zweite Mittheilung von mir, die im Anfang August in diesem Journal Bd. 32, 126 erschien, in welcher ich nachgewiesen habe, dass die genannte Base nur einer Beimengung des Acetons an Methylacetal $CH_3CH\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases}$ ihre Entstehnng verdankt, und dass ein Condensationsprodukt des aus letzterem regenerirten Acetaldehyds mit Aceton die eigentliche Ursache der Bildung jener Base ist. In analoger Weise gelang mir, wie ich ebenfalls dort angebe, die Synthese des Cincholepidins aus Formaldehyd, Aceton und Anilin. Ganz reines Aceton lieferte mir — entgegengesetzt den Angaben von Engler und Riehm — keine Spur einer Chinolinbase. Die genannten Herren haben wahrscheinlich mit dem Kahlbaum'schen Aceton zweiter Qualität gearbeitet, welches Methylacetal beigemischt enthält. Damit ist ihre Hypothese über die Entstehung der Base widerlegt.

Bezüglich der Constitution der Base bemerke ich noch kurz, dass ich durch Oxydation derselben eine bei 240° schmelzende Lepidincarbonsäure erhielt, die sich beim Erhitzen in Chinaldin und Kohlensäure spaltet. Da diese Säure durchaus nicht identisch ist mit der von Friedländer und Göhring[1]) erhaltenen Lepidincarbonsäure, die ebenfalls das Methyl in der α-, das Carboxyl aber in der β-Stellung enthält, so kann in der von mir erhaltenen Säure das Carboxyl nur in der γ-Stellung sich befinden. Damit ist die Constitution meiner Base $C_{11}H_{11}N$, als eines α-γ Dimethylchinolins, erwiesen. — Die ausführliche Mittheilung über

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1837.

meine Arbeit wird in wenigen Wochen zur Publication gelangen.

Da sich aus meinen hier skizzirten Untersuchungen ergiebt, dass die Arbeit der Herren C. Engler und P. Riehm über die Einwirkung von Aceton auf Anilin mit dem von mir begonnenen Studium der Einwirkung der Condensationsprodukte von Aldehyden mit Ketonen auf aromatische Amidokörper, durchaus in keinem Zusammenhang steht, so darf ich wohl meine Bitte, mir das betreffende Gebiet zur ungestörten Bearbeitung zu überlassen, mit mehr Erfolg wiederholen.

Leipzig, Universitätslaboratorium, October 1885.

Bemerkungen zu vorstehender „Entgegnung".

Die vorstehend abgedruckte „Entgegnung an C. Engler und P. Riehm" war von dem Verf., C. Beyer, an die Redaction der „Berichte der chemischen Gesellschaft zu Berlin" eingesandt worden, um durch diese Zeitschrift veröffentlicht zu werden.

Obwohl der vorstehende Aufsatz, wie jeder Unbefangene nach Prüfung der Sachlage zugeben wird, durchaus sachlich gehalten und, in Anbetracht des schroffen Eingriffs der Herren Engler und Riehm in die Arbeit von C. Beyer, in einem überaus ruhigen Ton abgefasst ist, hat dennoch die Publicationscommission der Berichte es für angezeigt gehalten, die Aufnahme obiger „Entgegnung" von einer Kürzung und besonders von der „Entfernung der darin enthaltenen persönlichen Bemerkungen" abhängig zu machen.

Um die Art kennen zu lernen, wie die Publicationscommission ihre Entscheidungen trifft, bitte ich den Leser, die „persönlichen Bemerkungen", wenn solche in obiger „Entgegnung" enthalten sind, darin aufzusuchen und dieselben mit solchen Bemerkungen zu vergleichen, welche in den Berichten der chemischen Gesellschaft bei früheren Gelegenheiten anstandslos aufgenommen worden sind.

Als einziges Beispiel theile ich aus der Notiz: „Zur

Geschichte der krystallisirten Base aus Methylviolett" von H. Wichelhaus[1]) die folgenden Sätze mit:

„Dann erst folgt in Form einer Anmerkung: „„Hr. Wichelhaus hat vor kurzem denselben Körper erhalten."" „Da durch die Anmerkung die Entschuldigung der Literatur-Unkenntniss ausgeschlossen ist, so kann man den Text nur als einen Versuch bezeichnen, etwas in sein Arbeitsregister zu übertragen, was bereits in einem andern steht."

Diese beleidigende, noch dazu unbegründete[2]) Beschuldigung darf der Verf. obiger Notiz gegen seine Fachgenossen, die Hrn. O. Fischer und G. Körner, schleudern.

Hätte Hr. C. Beyer seiner Entgegnung folgenden Satz eingefügt: „Ich kann das Verfahren der Herren Engler und Riehm nur als den zu voller Ausführung gelangten Versuch bezeichnen, etwas in ihr Arbeitsregister zu übertragen, was bereits in meinem steht", so würde die Publicationscommission — Hr. Wichelhaus ist Mitglied derselben — ohne Zweifel den Aufsatz C. Beyer's unverändert aufgenommen haben.

Der Satz, welcher, vor fünf Jahren auf Grund eigner Erfahrung niedergeschrieben[3]), mein Urtheil über die Publicationscommission der Berichte enthält, erweist sich heute noch als zutreffend.

Leipzig, im November 1885.

E. v. Meyer.

Neue analytische Bestimmung von Cadmium;

von

A. Carnot und M. Proromant.[4])

Durch Vermischen der neutralen Lösung eines Cadmiumsalzes mit einer genügenden Menge gewöhnlichen phosphorsauren Natrons entsteht ein flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Cadmium. Fügt man der Flüssigkeit einige

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **1883**, S. 3044.

[2]) Vergl. das. **1884**, S. 100.

[3]) Vergl. dies. Journ. [2] **22**, 111.

[4]) Aus Compt. rend. **101**, 59.

Tropfen Ammoniak hinzu, so wird die Fällung krystallinisch, besteht, zumal nach dem Erhitzen, aus feinen, perlmutterglänzenden Tafeln (ähnlich dem Naphtalin), welche sich leicht zu Boden setzen. Im Vacuum oder bei 40° getrocknet, hat diese Verbindung die Zusammensetzung: $(PO)\begin{matrix}O_2Cd\\ONH_4\end{matrix} + H_2O$. Durch Glühen geht sie unter Verlust von Ammoniak und Wasser in pyrophosphorsaures Cadmium $P_2O_7Cd_2$ über.

Um dieses Verhalten für die Analyse nutzbar zu machen, hat man die Fällung des phosphorsauren Ammonium-Cadmiums mit sogen. Phosphorsalz bei Gegenwart eines Ueberschusses von Chlorammonium zu bewerkstelligen. Die folgende Analyse lässt die Bedingungen, welche zweckmässig einzuhalten sind, erkennen: 26 Ccm. einer im Liter 19,84 Grm. Cd enthaltenden Lösung werden nach Zusatz von 25 Ccm. kalt gesättigter Salmiaklösung zum Sieden erhitzt, sodann mit 50 Ccm. kalt gesättigter, etwa 60° warmer Phosphorsalz-Lösung vermischt und einige Augenblicke im Kochen erhalten, nachdem die anfangs flockige Fällung schnell krystallinisch geworden ist. Nach dem Erkalten filtrirt man dieselbe ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet bei 100°. Der Niederschlag, welcher sich dann so vollständig ablöst, dass man das Filter kaum zu verbrennen braucht, wird im Porcellantiegel zur Rothgluth erhitzt; bei stärkster Rothgluth schmilzt das pyrophosphorsaure Cadmium, was zu vermeiden ist. 100 Gewichtstheile desselben enthalten 56,282 Gewichtstheile Cd.

Die Resultate sind sehr genau; obiger Versuch wurde durch Bestimmung des Cadmiums in der gleichen Menge Lösung als CdS controlirt; in beiden Fällen fand man 0,496 Grm. Cd.

Die obige Methode zeichnet sich vor der gewöhnlichen dadurch aus, dass sie schneller und sicherer auszuführen ist. Um genaue Resultate damit zu erzielen, ist die Gegenwart von Chlorammonium unerlässlich, welches die Unlöslichkeit des phosphorsauren Ammon-Cadmiums vollständig gemacht. Die Anwesenheit von viel essigsaurem Alkali in der Cadmiumlösung ist nachtheilig.

Ueber Verbindungen des Bromgolds mit Phosphor-bromür, resp. -chlorür;

von

L. Lindet.[1])

Die Brom-Doppelverbindungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung den früher beschriebenen Chlorverbindungen.[2]) — Das Gold-Phosphorbromür: $AnBr.PBr_3$ wird durch Erhitzen von Goldbromür welches man durch vorsichtige Zersetzung des Goldbromids bei 150° erhält, mit Dreifach-Bromphosphor im geschlossenen Rohre auf 140°—150° dargestellt. Aus der noch heiss abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt die Doppelverbindung in grossen, nahezu farblosen, schiefen Prismen. An trockner Luft ist dieselbe beständig, kann bei 100° (im Vacuum) von anhaftendem Dreifach-Bromphosphor befreit werden. Durch Feuchtigkeit erfährt sie zunächst Zersetzung in Bromwasserstoff und phosphorige Säure, welche letztere sofort Reduction unter Abscheidung von Gold herbeiführt.

Gold-Phosphorbromid: $AnBr_3.PBr_5$, durch Erhitzen, obiger Doppelverbindung mit überschüssigem Brom im Rohr auf 120°—130° entstehend, sowie auch durch Einwirkung von Brom und Fünffach-Bromphosphor auf schwammiges Gold bei 150° darzustellen, scheidet sich aus dem überschüssigen Brom in dunkelrothen derben Krystallen ab, welche, mit Brom gewaschen, im Vacuum bei 50° getrocknet werden. Wasser zerlegt dieselben sofort in Phosphorsäure, Bromwasserstoff und Goldbromid. — Dreifach-Bromphosphor übt auf diese Doppelverbindung beim Erhitzen eine stark reducirende Wirkung aus, indem sie in Gold-Phosphor-Bromür: $AnBr.PBr_3$ übergeht. Die entsprechende Chlorverbindung: $AnCl_3.PCl_5$ wird durch Dreifach-Chlorphosphor nicht verändert.

---

1) Auszug aus Compt. rend. **101**, 164.

2) Vergl. dies. Journ. (2) **30**, 136.

Goldbromür-Phosphorchlorür: $AnBr.PCl_3$ ist schwierig in reinem Zustande zu gewinnen, da nach seiner Darstellungsweise sich leicht die isomorphen, sehr ähnlichen Verbindungen: $AnCl.PCl_3$ und $AnBr.PBr_3$ beimengen, welche gleiche Löslichkeit, wie jenes besitzen. Zur Darstellung desselben erwärmt man Goldbromür mit Dreifach-Chlorphosphor, welchem wenig Phosphorbromür zugesetzt wird; um das abgeschiedene Produkt von kleinen Mengen Gold-Phosphor-Bromür zu befreien, krystallisirt man dasselbe aus Dreifach-Chlorphosphor um. Das Goldbromür-Phosphorchlorür bildet stark lichtbrechende, schiefe Prismen, ist an trockner Luft beständig, an feuchter nicht.

Nachweis und schnelle Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure in der Luft, dem Wasser etc.;

von

A. Grandval und H. Lajoux.[1])

Die Verf. bedienen sich zu obigem Zwecke der Wechselwirkung zwischen Phenol und Salpetersäure, wobei Pikrinsäure gebildet wird; aus der Intensität der Färbung des pikrinsauren Ammons wird auf die Menge der Salpetersäure geschlossen. Man vergleicht in einem Duboscq'schen Colorimeter die Färbung, welche auf gleich zu beschreibende Weise erhalten wird, mit der einer Lösung, welche einer bestimmten Menge Salpetersäure entspricht.

Zur Ausführung bedarf man einer Kalisalpeterlösung von bestimmtem Gehalt und einer Lösung von Phenol in Schwefelsäure (Phenolsulfonsäure). Letztere bereitet man durch Vermischen von 37 Grm. Schwefelsäurehydrat und 3 Grm. Phenol, die Salpetersolution durch Auflösen von 0,936 Grm. KNO_3 (= 0,50 Grm. HNO_3) in 1 Lit. Wasser.

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. **101**, 62.

Angenommen, dass man ein reines Nitrat in wässrig- Lösung bestimmen will, so bringt man ein abgemessen- Volumen *V* derselben in einem Porcellanschälchen zu Trockne und fügt zu dem erkalteten Rückstand eine Ueberschuss der Phenolsulfonsäure; nach fleissigem Um- schwenken bringt man dazu einige Cubikcentimeter Wasse- dann überschüssiges Ammoniak. Die entstandene, pikri- saures Ammon enthaltende Lösung, verdünnt man m Wasser, bis sie das Volumen *V* einnimmt.

Man verfährt nun genau ebenso mit dem Volumen der titrirten Salpeterlösung, bringt die gefärbte Lösu- wieder auf dasselbe Volumen und vergleicht beide Flüssig- keiten mittelst des Colorimeters. Die Berechnung ist seh einfach. Zweckmässig stellt man sich eine Farbenscala m Hülfe von Salpeterlösungen verschiedenen Gehalts her; ma wählt dann die Probe heraus, welche der Färbung der Ver- suchsflüssigkeit am nächsten kommt.

Die Empfindlichkeit der Reaction und die Genauigk- der Bestimmung lassen nichts zu wünschen übrig (die Ve- geben an, noch 0,0000125 Grm. NO_3H ermitteln zu könne-

Um die Salpetersäure in atmosphärischer Luft zu b- stimmen, lässt man 50 Lit. der letzteren durch 10 Cc- Wasser, welches mit reiner Soda alkalisch gemacht ist, hi- durchgehen. Sodann wird die Lösung eingedampft etc. D- Mengen Salpetersäure sind meist so gering, dass sie kau- bestimmt werden können, nach Gewitter vermehren sie si- ein wenig (im Cubikmeter 0,00029 Grm.).

Im Regenwasser (während eines Gewitters gesamme- fanden sich im Liter:

0,00194 Grm. Salpetersäure (in den ersten 20 Min. gesammeltes Wass-
0,00095 „ „ („ „ folgenden „ „ „

In Brunnenwässern von Reims schwankte der Geha- pro Liter zwischen 0,0046 und 0,2015 Grm. — Zur B- stimmung werden 10 Ccm. Wasser angewandt, welches n- dem Eindampfen natürlich mit Soda versetzt wird.

—— — —

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

23. Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen;

von

J. Kanonnikoff.

(II. Abhandlung.)[1])

In vorliegender Abhandlung werden wir die Schlüsse in Betracht ziehen, zu denen uns die früher aufgeführten Thatsachen in Bezug auf die Constitution einiger untersuchter Substanzen führen.

1) Citra-, Mesa- und Itaconsäure.

Als Ausgangspunkt diente das Citraconsäureanhydrid, welches ich auf die gewöhnliche Weise aus Citronensäure bereitet hatte. Zur Untersuchung desselben sowie zur Herstellung der andern Verbindungen aus demselben wurde eine ganz reine, genau bei 213,5° siedende Quantität desselben angewendet. Die Beobachtung des Citraconanhydrids ergab:

$$P\frac{n_\alpha - 1}{d} = 42,45 \quad \text{und} \quad P\frac{A-1}{d} = 40,96.$$

Die aus der Formel $C_5H_4O_3$ berechneten Grössen für das Lichtbrechungsvermögen $R_\alpha = 39,8$ und $R_A = 38,75$ zeigen, dass in dieser Substanz zwischen den Kohlenstoffatomen eine doppelte Bindung besteht, da der Unterschied zwischen den theoretischen und den experimentalen Grössen $= + 2,65$ und $+ 2,21$ ist.

Durch Vermischen des Citraconsäureanhydrids mit der nöthigen Menge von Wasser und Krystallisation der Mischung im Exsiccator erhielt ich ganz reine Citraconsäure, für welche ich folgende Werthe beobachtete:

[1]) I. Abhandlung s. dies. Journ. [2] 31, 321.

$$P\frac{n_\alpha-1}{d} = 48{,}16 \quad \text{und} \quad P\frac{A-1}{d} = 46{,}68.$$

Die Unterschiede von den theoretischen Werthen R_α = 45,20 und 44,04 entsprechen gleichfalls einer doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen dieser Verbindung, da sie + 2,96 und + 2,64 betragen.

Durch Erhitzen des Citraconsäureanhydrids mit Salpetersäure (spec. Gewicht = 1,07) bis zur Entwicklung von rothbraunen Dämpfen erhielt ich die isomere Mesaconsäure, welche, durch mehrfaches Krystallisiren sorgfältig gereinigt, bei 202° schmolz. Die Untersuchung derselben ergab:

$$P\frac{n_\alpha-1}{d} = 47{,}98 \quad \text{und} \quad P\frac{A-1}{d} = 46{,}89.$$

Bei Vergleich dieser Werthe mit den berechneten R_α = 45,2 und R_A = 44,04 sehen wir, dass die Unterschiede = + 2,78 und + 2,85 auf das Vorhandensein einer doppelten Bindung der Kohlenstoffatome auch in diesem Falle hinweisen, was noch durch die Untersuchung des Methyl- und des Aethyläthers dieser Säure bestätigt wird (s. w. u.).

Die obigen Säuren isomere Itaconsäure wurde in zwei Portionen verschiedener Bereitung untersucht. Unter I führe ich die Säure an, welche ich aus ganz reinem (optisch geprüftem) Citraconsäureanhydrid durch Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhalten hatte, unter II die von Kahlbaum bezogene Säure. Beide wurden sorgfältig durch mehrfache Krystallisation gereinigt und schmolzen bei 160°; auch ergab die Untersuchung beider vollkommen übereinstimmende Resultate, im Mittel:

$$P\frac{n_\alpha-1}{d} = 45{,}76 \quad \text{und} \quad P\frac{A-1}{d} = 44{,}44.$$

Die berechneten Werthe sind: R_α = 45,20 und 44,04; der Unterschied zwischen diesen und den experimentellen, für R_α = + 0,56 und für R_A = + 0,40, zeigt, dass in der Itaconsäure eine doppelte Bindung nicht vorhanden ist und dass dieselbe ein gesättigter Körper (im gewöhnlichen Sinne des Wortes) ist. Die unerwarteten Resultate bedurften je-

doch der Prüfung, die ich an dem flüssigen Aethyläther dieser Säure vornahm. Ich bereitete den Itaconsäureäthyläther $C_9H_{14}O_3$ nach Swarts durch Einwirkung von Jodäthyl auf itaconsaures Silber. Zur Untersuchung nahm ich eine nach mehrfachem Fractioniren constant bei 230° siedende Portion und fand:

$$P\frac{n_\alpha-1}{d} = 76{,}55 \quad \text{und} \quad P\frac{A-1}{d} = 73{,}82.$$

Die Berechnung ergiebt: $R_\alpha = 75{,}6$ und $R_A = 73{,}80$. Der Unterschied von den experimentalen Werthen: $+0{,}95$ und $+0{,}02$ zeigt, dass in dem Aethyläther, wie auch in der Itaconsäure selbst, eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome nicht vorhanden ist. Diese Thatsache unterliegt kaum einem Zweifel und wird noch durch folgende Betrachtung bestätigt. Die Bildung einer doppelten Bindung hat die Verstärknng des specifischen Lichtbrechungsvermögens zur Folge, eine Verstärkung, die bis 13—15 Einheiten der dritten Decimalziffer beträgt. Wenn wir nun das specifische Lichtbrechungsvermögen der Itaconsäure und ihres Aethers mit dem Brechungsvermögen der Mesacon- und Citraconsäure und deren Aether vergleichen, so finden wir Folgendes:

	$\frac{n_\alpha-1}{d}$		$\frac{A-1}{d}$	
Itaconsäure	0,3520	— 0,0169	0,3419	— 0,0188
Mesaconsäure	0,3691		0,3607	
Itaconsäure	0,3520	— 0,0185	0,3419	— 0,0172
Citraconsäure	0,3705		0,3591	

Wir sehen, dass, während das Lichtbrechungsvermögen der Mesacon- und der Citraconsäure fast ein und dasselbe ist (mit einem Maximal-Unterschied von 0,0016), das specifische Brechungsvermögen der Itaconsäure viel schwächer ist und der Unterschied gerade so gross ist, wie man ihn bei dem Uebergang von einer Verbindung, welche bloss eine einfache Bindung ihrer Kohlenstoffatome aufweist, zu einer isomeren, aber eine doppelte Bindung enthaltenden beobachtet, wie z. B. beim Cajeputölhydrat zum linken Terpenhydrat:

	$\frac{A-1}{d}$	
Cajeputölhydrat, $C_{10}H_{18}O$	0,4860	(Gladstone)
Linkes Terpenhydrat, $C_{10}H_{18}O$	0,5010	— 0,0150

Man erhält ganz ähnliche Resultate, wenn man die Aether jener Säuren vergleicht:

	$\frac{A-1}{d}$	
Itaconsäureäthyläther	0,3969	— 0,0149
Mesaconsäureäthyläther	0,4118	
Itaconsäureäthyläther	0,3969	— 0,0134
Citraconsäureäthyläther	0,4103	

Wie ersichtlich, stimmen die Werthe des specifischen Lichtbrechungsvermögens des Mesacon- und Citraconsäureäthers mit einander überein, weichen aber von denen des Itaconsäureäthers bedeutend ab. Der Unterschied ist hier wieder ein solcher, wie man ihn bei dem Uebergang von einer Substanz mit doppelter Bindung zu einer Substanz mit einfacher findet. Alles dies stellt die Thatsache ausser Zweifel, dass in der Itaconsäure eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome nicht vorhanden ist; es bleibt nur die Frage übrig, wie wir uns die Structur derselben zu denken haben.

Zweierlei kann hier angenommen werden: einmal, dass in der Itaconsäure ein Kohlenstoffatom zwei freie Affinitätseinheiten besitzt und demnach ihre Zusammensetzung, wie folgt, zu formuliren ist:

$$\begin{array}{l} =CH \\ \;| \\ CH.COOH \\ \;| \\ CH_2.COOH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CO.OH \\ \;| \\ CH.CH_3 \\ \;| \\ C= \\ \;| \\ COOH \end{array}$$

Da wir aber in der unzähligen Menge organischer Körper kein sicheres Beispiel einer derartigen Verbindung kennen, so sehen wir uns genöthigt, an der Möglichkeit einer solchen Structur zu zweifeln. Ueberdies erhalten die vorhandenen Thatsachen eine genügende Erklärung durch die

Annahme der anderen möglichen Structur, nämlich einer geschlossenen Gruppirung der Kohlenstoffatome. Danach wäre die Formel der Itaconsäure:

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ CH - CH \\ | \quad\quad | \\ CO_2H \; CO_2H \end{array}$$

Diese Auffassung wird durch Aarland's[1]) Untersuchungen über die Electrolyse der Kalisalze dieser Säuren bestätigt. Derselbe erhielt aus der Mesa- und aus der Citraconsäure ein und dasselbe Allylen $CH_3—C\equiv CH$, während aus der Itaconsäure ein Isoallylen von der wahrscheinlichen Structur: $\begin{array}{c} CH_2 \\ CH=CH \end{array}$ hervorgeht, was durch die Darstellung desselben aus β-Epidichlorhydrin $CH_2Cl—CH=CHCl$ durch Einwirkung von Natrium bestätigt wird. Die Structur des β-Epidichlorhydrins steht ausser Zweifel. So ist die Structur des Allylens, welches man aus Itaconsäure erhält, wahrscheinlich gemacht.

Gegen obige Formel könnte etwa die Thatsache angeführt werden, dass sich die Itaconsäure mit Chlor, Brom, Chlorwasserstoff etc. verbindet, was scheinbar nicht möglich sein sollte, da eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome fehlt. Diesen Zweifel lösen Freund's unlängst gemachte Beobachtungen über das Trimethylen. Dieser Kohlenwasserstoff, dessen Formel $\begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2—CH_2 \end{array}$ ist, besitzt trotz der in ihm vorhandenen geschlossenen Gruppirung die Fähigkeit, sich sowohl mit Brom wie auch mit den Halogenwasserstoffsäuren zu verbinden. Die zwischen den Kohlenstoffatomen bestehende Bindung in solchen Körpern lässt sich demnach leicht lösen, wodurch die gleiche Fähigkeit der Itaconsäure erklärlich wird.

Die obige Structur für die Itaconsäure annehmend,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 6, 265; 7, 142.

können wir für die Mesa- und die Citraconsäure nothwendigerweisse nur zwei Formeln annehmen, welche auf das Vorhandensein einer doppelten Bindung der Kohlenstoffatome hinweisen; für die Mesaconsäure die gewöhnlich angenommene:

$$CH_3-C\begin{matrix}-COOH\\=CH.COOH,\end{matrix}$$

für die Citraconsäure:

$$\begin{matrix}CH^2\\ \|\\ C-COOH\\ |\\ CH_2.COOH\end{matrix}$$

2) Quercit und Chinasäure.

Für die Chinasäure wurde $P\frac{n_a-1}{d} = 68{,}12$ und $P\frac{A-1}{d} = 66{,}62$ gefunden. Der Theorie nach haben wir $R_a = 68{,}0$ und $R_A = 66{,}34$. Der Unterschied zwischen diesen und den experimentell ermittelten Grössen: + 0,12 und + 0,28 zeigt, dass in der Chinasäure keine einzige doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen besteht, und dass ihr Sättigungsgrad durch die Bildung eines geschlossenen Kerns von Kohlenstoffatomen bedingt wird, wie es nach der Theorie der aromatischen Verbindungen vorherzusehen ist, nach welcher wir für die Chinasäure folgende Formel annehmen:

$$\begin{matrix} & CH & \\ HOCH & & CH.OH\\ HOCH & & CH.OH\\ & CH.COOH & \end{matrix}$$

Für den Quercit ist $P\frac{n_a-1}{d} = 59{,}62$ und $P\frac{A-1}{d} = 58{,}98$; theoretisch: $R_a = 59{,}60$ und $R_A = 58{,}20$. Die Differenz von den gefundenen = 0,02 und + 0,76 zeigt, dass im Quercit keine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden ist. Wir müssen demnach in demselben eine geschlossene Gruppirung der Kohlenstoffatome annehmen gemäss der Formel:

```
              CH.OH
HO.CH /\ CH.OH
HO.CH \/ CH.OH
              CH2
```

wobei er gewissermassen als Hydrogenisationsprodukt eines unbekannten fünfatomigen Phenols, eines Derivats des Hexahydrobenzols, erscheint. Auf eine solche Beziehung des Quercits zu den aromatischen Verbindungen weisen Prunier's[1]) Untersuchungen hin, welcher durch Einwirkung von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure auf Quercit Chinon und durch Jodwasserstoff Hydrochinon, Phenol, Benzol und zuletzt Hexan erhielt.

3) Campher- und Terpengruppe.

Von den zu diesen Gruppen gehörigen Substanzen sind folgende untersucht worden: Campher, Monobromcampher, Aethylcampher, Menthol, Borneol, Camphersäure, Terpinhydrat, Tetrahydroterpen und festes Terpenchlorhydrat.

Für den gewöhnlichen Campher hat man $P\frac{n_\alpha-1}{d} =$ 74,43 und $P\frac{A-1}{d} = 72{,}96$. Die Differenz von den theoretischen Werthen, $R_\alpha = 74{,}20$ und $R_A = 72{,}60$, $= +\,0{,}23$ und $+\,0{,}36$ zeigt, dass im Campher keine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden ist, was durch die über den Aethylcampher gemachten Beobachtungen bestätigt wird. Letzterer wurde nach Bobigny's Anweisungen bereitet. Folgende Werthe wurden gefunden: $P\frac{n_\alpha-1}{d} =$ 89,44 und $P\frac{A-1}{d} = 87{,}53$. Der Unterschied von den theoretischen Grössen: $R_\alpha = 89{,}4$ und $R_A = 87{,}4$, $+\,0{,}04$ und $+\,0{,}13$ ist, zeigt, dass in diesem Homologen des Camphers ebenfalls keine doppelte Bindung vorhanden ist.

Dies wird durch Gladstone's Beobachtungen bezüglich des Camphers, des flüssigen Wermuthcamphers, bestätigt. Auf

[1]) Ann. chim. phys. [5] 15, 1.

Grund seiner Beobachtungen berechnete ich den Brechungsexponenten für den unendlichen Strahl und das specifische Lichtbrechungsvermögen und fand: $\frac{A-1}{d} = 0{,}4802$ und $P\frac{A-1}{d} = 72{,}99$. Werthe, die mit den für den gewöhnlichen Campher gefundenen und nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ berechneten vollkommen übereinstimmen.

Für den Monobromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, war das Resultat ein anderes. Die experimentell ermittelten Grössen sind: $P\frac{n_\alpha-1}{d} = 90{,}71$ und $P\frac{A-1}{d} = 88{,}54$, die berechneten: $R_\alpha = 88{,}2$ und $R_A = 86{,}0$. Die Differenz + 2,51 und + 2,54 zeigt, dass an diesem Körper eine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden ist.

Das dem Campher so nahe stehende Borneol gab dieselben Resultate wie jener, nämlich: $P\frac{n_\alpha-1}{d} = 76{,}56$ und $P\frac{A-1}{d} = 75{,}30$, theoretisch: $R_\alpha = 76{,}2$ und $R_A = 75{,}1$, mit einer Differenz von + 0,36 und + 0,20, was wieder auf die Abwesenheit einer doppelten Bindung im Borneol hinweist.

Für das Menthol $C_{10}H_{20}O$ erhielt ich (in Benzollösung): $P\frac{n_\alpha-1}{d} = 79{,}37$ und $P\frac{A-1}{d} = 77{,}40$. Mit diesen letzteren stimmen die von Gladstone für das geschmolzene Menthol erhaltenen Werthe trefflich überein; aus den letzteren berechnete ich für den unendlichen Strahl $\frac{A-1}{d} = 0{,}4980$ und $P\frac{A-1}{d} = 77{,}60$. Der Formel nach erhält man: $R_\alpha = 78{,}8$ und $R_A = 77{,}70$. Die Differenz + 0,57 und — 0,30 zeigt, dass im Menthol eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome nicht anzunehmen ist. Zu demselben Schlusse führen auch Joschida's[1]) Beobachtungen über das Menthon $C_{10}H_{18}O$, welches sich so zum Menthol verhält, wie der Campher zum

[1]) Journ. Chem. Soc. 41, 50.

Borneol. Er fand für dasselbe $\frac{A-1}{d} = 0{,}4889$ und $P\frac{A-1}{d}$ $= 75{,}29$, während man aus der Formel $R_A = 75{,}1$ erhält.

Wenden wir uns nun nach Feststellung dieser Thatsachen zur Kritik derselben und sehen wir, zu welchen Schlüssen sie uns in Betreff der Structur der gegebenen Verbindungen führen.

Beginnen wir mit dem specifischen Lichtbrechungsvermögen und vergleichen wir es mit dem spec. Brechungsvermögen solcher Substanzen, deren Structur bekannt ist. Die Isomeren im engeren Sinne des Wortes, die sogen. Metameren, besitzen, wie man weiss, ein und dasselbe Lichtbrechungsvermögen. Der Unterschied übersteigt nicht 2—3 Einheiten der dritten Decimalziffer. Wenn wir dagegen solche isomere Substanzen vergleichen, von denen die eine zu den gesättigten gehört, die andere eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome enthält, so sehen wir, dass in der letzteren das Brechungsvermögen viel bedeutender ist. Die Differenz beträgt hier 1—2 Einheiten der zweiten Decimalziffer. Den gleichen Unterschied findet man auch im Brechungsvermögen von Verbindungen, welche eine analoge Structur haben, sich aber durch 2 At. H unterscheiden wie z. B. die Aldehyde von den Alkoholen. So wäre also die Bildung einer doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen äquivalent der Ausscheidung von zwei Wasserstoffatomen, in Folge dessen zwei Substanzen, von denen die eine eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome, die andere zwei Wasserstoffatome mehr enthält, ein und dasselbe Lichtbrechungsvermögen haben müssen. Das Gleiche trifft zu für solche Substanzen, welche zwei doppelte Bindungen, resp. vier Wasserstoffatome mehr enthalten u. s. w. Diese Voraussetzung wird durch die Thatsachen vollkommen bestätigt.

Die Bildung ungesättigter Verbindungen wird jedoch, wie man weiss, nicht immer von der Bildung einer doppelten Bindung begleitet. In diesem Falle sehen wir, wie z. B. bei der Chinasäure, dass das specifische Lichtbrechungsvermögen keine Veränderung erleidet, dass es demjenigen der isomeren,

aber ungesättigten, Verbindung gleichkommt. Wenn wir nun das specifische Brechungsvermögen oben genannter Substanzen mit demjenigen solcher Körper vergleichen, deren Structur bekannt ist, so erhalten wir folgende Resultate. Zur Vergleichung nehmen wir die sich auf den unendlichen Strahl beziehenden Grössen. Wir erhalten für

Menthol $C_{10}H_{20}O = 0,4962$
Dipropylallylcarbinol $C_{10}H_{20}O = 0,5106$ — 0,0144.

Beide sind von gleicher Zusammensetzung und gehören, als ungesättigte Verbindungen, zu einer und derselben Reihe, es erweist sich aber, dass das specifische Brechungsvermögen des Menthols geringer ist als dasjenige des Dipropylallylcarbinols und gerade um so viel, als dem Austritt von 2H oder der Bildung von einer doppelten Bindung entspricht. Da nun ersteres nicht der Fall ist, so müssen wir auf letzteres schliessen, und uns den Unterschied im Brechungsvermögen dadurch erklären, dass im Menthol keine doppelte Bindung vorhanden ist, im Dipropylallylcarbinol dagegen eine solche besteht. Zu eben demselben Schlusse gelangen wir bei der Vergleichung des Menthols mit dem Diallylpropylcarbinol, welch' letzteres um zwei Wasserstoffatome ärmer ist, dafür aber zwei doppelte Bindungen besitzt:

Menthol $C_{10}H_{20}O = 0,4962$
Diallylpropylcarbinol $C_{10}H_{18}O = 0,5113$ — 0,0151.

Der Unterschied ist derselbe wie in dem obigen Falle und findet seine Erklärung durch die Thatsache, dass der Einfluss einer doppelten Bindung im Diallylpropylcarbinol durch die Gegenwart von zwei überschüssigen Wasserstoffatomen im Menthol aufgehoben wird.

Wenn wir jetzt das Menthol mit dem Carvol vergleichen, welches drei doppelte Bindungen und eine geschlossene Gruppirung der Kohlenstoffatome enthält,

Menthol $C_{10}H_{20}O = 0,4962$
Carvol $C_{10}H_{14}O = 0,4985$ — 0,0023, (Gladstone),

so sehen wir, dass beide Substanzen ein gleiches specifisches Brechungsvermögen besitzen, dass folglich der Einfluss von drei doppelten Bindungen im Carvol durch die Gegenwart

von sechs Wasserstoffatomen, welche das Menthol mehr enthält, aufgewogen wird. Dem Einfluss der geschlossenen Bindung im Carvol entspricht augenscheinlich eine derartige im Menthol. Es steht also fest, dass es im Menthol keine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen giebt. Dasselbe gilt auch von dem Menthon, welches man durch Oxydation des Menthols mittels eines Chromsäuregemisches erhält. Die auf das Menthon bezüglichen Grössen berechnete ich nach Joschida's[1]) Beobachtungen.

Menthon	$C_{10}H_{18}O = 0,4889$	$-0,0224.$	
Diallylpropylcarbinol	$C_{10}H_{18}O = 0,5113$		

Die Differenz ist sehr bedeutend und entspricht gerade derjenigen, welche die doppelte Bindung bewirkt, die, wie wir wissen im Diallylpropylcarbinol vorhanden ist. Dass es im Menthon folglich keine giebt, wird auch noch durch die Vergleichung mit dem Dipropylallylcarbinol bestätigt:

Menthon	$C_{10}H_{18}O = 0,4889$	$-0,0217.$
Dipropylallylcarbinol	$C_{10}H_{20}O = 0,5106$	

Der Unterschied ist wie oben und wird halb durch die Gegenwart von zwei überschüssigen Wasserstoffatomen im Dipropylallylcarbinol, halb durch die in ihm vorhandene doppelte Bindung der Kohlenstoffatome bedingt, deren Einfluss im Menthon durch nichts aufgewogen wird, da in demselben die doppelte Bindung fehlt.

Vergleicht man schliesslich das Menthon mit dem Carvol,

Menthon	$C_{10}H_{18}O = 0,4889$	$-0,0096,$
Carvol	$C_{10}H_{14}O = 0,4985$	

so erkennt man, dass die Verstärkung des Lichtbrechungsvermögens des letzteren einer doppelten Bindung entspricht, während der Einfluss der anderen zwei durch die vier überschüssigen Wasserstoffatome im Menthon aufgewogen wird; die Wirkung der geschlossenen Bindung findet wahrscheinlich ihr Gegengewicht in einer derartigen im Menthon.

Wenden wir uns nun zum Borneol und vergleichen es zuerst mit dem isomeren Diallylpropylcarbinol:

---

[1]) Journ. of Chem. Soc. 41, 50.

Borneol $C_{10}H_{18}O = 0,4890$
Diallylpropylcarbinol $C_{10}H_{18}O = 0,5113$ — 0,0222.

Wir sehen, dass der Unterschied derselbe ist wie bei letzterem und dem Menthon. Die Differenz zwischen dem Brechungsvermögen des Diallylpropylcarbinols und demjenigen des Borneols entspricht genau zwei doppelten Bindungen, obgleich beide Substanzen zu einer und derselben ungesättigten Reihe gehören und daher im Borneol, so gut wie im Diallylpropylcarbinol, zwei doppelte Bindungen vorhanden sein könnten. Wie wir schon sahen, enthält das Borneol keine, was noch weiter durch die Vergleichung desselben mit Dipropylallylcarbinol bestätigt wird.

Borneol $C_{10}H_{18}O = 0,4890$
Dipropylallylcarbinol $C_{10}H_{20}O = 0,5106$ — 0,0216.

Die Verstärkung des Brechungsvermögens des Dipropylallylcarbinols wird augenscheinlich theils durch die zwei überschüssigen Wasserstoffatome, theils durch die in ihm vorhandene doppelte Bindung der Kohlenstoffatome bewirkt.

Die Vergleichung des Borneols mit dem Menthol ergiebt:

Borneol $C_{10}H_{18}O = 0,4890$
Menthol $C_{10}H_{20}O = 0,4962$ — 0,0072.

Die Differenz ist, wie wir sehen, nur eine solche, wie sie der Austritt von zwei Wasserstoffatomen mit sich bringt, während sie doppelt so gross sein müsste, wenn im Borneol eine doppelte Bindung vorhanden wäre, wie es die Bildung einer ungesättigten Verbindung verlangt. Bei der Umwandlung des Menthols in Menthon findet nur der Austritt von zwei Wasserstoffatomen, aber keine Veränderung im Sättigungsgrade statt; wir sehen jedoch, dass sich das Brechungsvermögen des Menthons von demjenigen des Borneols nicht unterscheidet.

Menthon $C_{10}H_{18}O = 0,4889$
Borneol $C_{10}H_{18}O = 0,4890$ + 0,0001.

Diese beiden Substanzen gehören aber zu zwei verschiedenen ungesättigten Reihen, und das Brechungsvermögen des Borneols müsste dasjenige des Menthons um 10—15 Einheiten übertreffen, wenn ersteres auch nur eine doppelte

Bindung zwischen seinen Kohlenstoffatomen besässe. Dies wird noch weiter durch die Vergleichung des Borneols mit dem Carvol bestätigt.

Borneol $C_{10}H_{18}O = 0{,}4890$
Carvol $C_{10}H_{14}O = 0{,}4985$ — 0,0095.

Hier entspricht die Verstärkung des Brechungsvermögens einer doppelten Bindung. Im Carvol sind ihrer aber drei und wird der Einfluss zweier durch vier überschüssige Wasserstoffatome im Borneol aufgehoben. Als ungesättigte Verbindung müsste letzteres ausserdem zwei doppelte Bindungen enthalten, augenscheinlich aber sind sie nicht vorhanden und wird die eine wahrscheinlich durch eine geschlossene Bindung, wie bei dem Carvol, die Andere durch etwas Aehnliches ersetzt.

Für den Campher finden wir ebenfalls klare Beweise für das Nichtvorhandensein einer doppelten Bindung zwischen seinen Kohlenstoffatomen. Vergleicht man ihn mit dem Borneol, aus dem man ihn durch Oxydation, wie das Menthon aus dem Menthol, erhält, so bemerkt man zwischen beiden eine einfache Beziehung:

Campher $C_{10}H_{16}O = 0{,}4801$
Borneol $C_{10}H_{18}O = 0{,}4890$ — 0,0089.

Die Differenz wird nur durch den Austritt von zwei Wasserstoffatomen bedingt.

Bei der Vergleichung des Camphers mit dem Diallylpropylcarbinol

Campher $C_{10}H_{16}O = 0{,}4801$
Diallylpropylcarbinol $C_{10}H_{18}O = 0{,}5113$ — 0,0312

fällt ein grosser Unterschied in's Auge, und die Differenz entspricht gerade dem, was dem Campher, im Vergleich mit dem Diallylpropylcarbinol, fehlt, nämlich zwei doppelten Bindungen und zwei Wasserstoffatomen. Dasselbe sehen wir auch, wenn wir den Campher mit dem Dipropylallylcarbinol vergleichen:

Campher $C_{10}H_{16}O = 0{,}4801$
Dipropylallylcarbinol $C_{10}H_{20}O = 0{,}5106$ — 0,0305.

Die Differenz ist dieselbe wie oben und und entspricht den vier überschüssigen im Dipropylallylcarbinol befindlichen Wasserstoffatomen und einer doppelten Bindung zwischen seinen Kohlenstoffatomen. Als ungesättigte Verbindung unterscheidet sich der Campher bedeutend vom Dipropylallylcarbinol und müsste im Vergleich mit letzterem zwei überschüssige doppelte Bindungen enthalten, weshalb auch sein Brechungsvermögen stärker sein müsste. Wir sehen aber das Gegentheil und erhalten die Erklärung dieser Thatsache durch die Vergleichung des Camphers mit dem Carvol, Menthol und Menthon.

Campher $C_{10}H_{16}O = 0,4801$
Carvol $C_{10}H_{14}O = 0,4985$ — 0,0184.

Der Unterschied entspricht gerade zwei doppelten Bindungen. Im Carvol sind ihrer aber drei enthalten, und wird der Einfluss der einen augenscheinlich durch die zwei überschüssigen Wasserstoffatome im Campher aufgehoben. Seinem Sättigungsgrade nach müsste letzterer zwei doppelte Bindungen enthalten, und sein Brechungsvermögen folglich demjenigen des Carvols gleichkommen. Jedoch ist das Gegentheil der Fall; wir finden im Campher nicht eine einzige doppelte Bindung, geschweige denn zwei; augenscheinlich hat die eine zur Bildung der geschlossenen Kette gedient, und die andere wird durch eine besondere Gruppirung der Elemente in Anspruch genommen.

Zu gleichen Schlüssen führt die Vergleichung des Camphers mit dem Menthon:

Campher $C_{10}H_{16}O = 0,4801$
Menthon $C_{10}H_{18}O = 0,4889$ — 0,0089.

Die Differenz entspricht dem Austritt von zwei Wasserstoffatomen; wenn aber im Campher eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome vorhanden wäre, so würde der Unterschied gleich Null sein oder nicht mehr als 2—3 Einheiten der dritten Decimalziffer betragen.

Ein Gleiches zeigt uns der Vergleich mit dem Menthol.

Campher $C_{10}H_{16}O = 0,4801$
Menthol $C_{10}H_{20}O = 0,4962$ — 0,0161.

Die Differenz entspricht nun 4H, während dieselbe, da der Campher zu der folgenden ungesättigten Reihe gehört, nur halb so gross sein müsste, wenn in diesem Körper eine doppelte Bindung vorhanden wäre.

So lässt uns das Studium des specifischen Lichtbrechungsvermögens des Menthols und Menthons, des Borneols und Camphers und der Vergleichung dieser Körper mit solchen, deren Structur bekannt ist, dieselben Schlüsse ziehen, wie die durch Versuche unmittelbar erhaltenen Thatsachen über deren moleculares Lichtbrechungsvermögen, nämlich erstens, dass die genannten Verbindungen keine einzige doppelte Bindung enthalten und zweitens, dass eine geschlossene Gruppirung der Kohlenstoffatome derselben anzunehmen ist.

Von den zahlreichen Formeln, welche die Erklärung der Structur dieser Verbindungen bezwecken, genügen zur Erklärung der verschiedenen Umwandlungen die von Kekulé für den Campher und das Borneol gegebenen am besten:

```
       C3H7                  C3H7
        |                     |
        C                     C
   CH //  \ CO           CH //  \ CH.OH
      |    |                |    :
  CH2  \  / CH2         CH2  \  / CH2
        CH                    CH
        |                     |
        CH3                   CH3
```

Diese Formeln werden von den angeführten Thatsachen vollkommen bestätigt, wenn man in ihnen die Aenderung vornimmt, dass die doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen wegfällt. Somit resultiren folgende Formeln:

```
       C3H7                  C3H7
        |                     |
        C                     C
  CH2 / : \ CO          CH2 / | \ CH.OH
      |  :  |               | | | |
  CH2  \ | / CH2        CH2  \ | / CH2
        C                     C
        |                     |
        CH3                   CH3
```

Für das Menthon und das Menthol, welche zu einander in derselben Beziehung stehen, wie obige Körper:

Menthon:

$$
\begin{array}{ccc}
 & C_3H_7 & \\
 & | & \\
 & CH & \\
CH_2 & \diagup\ \diagdown & CO \\
| & & | \\
CH_2 & \diagdown\ \diagup & CH_2 \\
 & CH & \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
$$

Menthol:

$$
\begin{array}{ccc}
 & C_3H_7 & \\
 & | & \\
 & CH & \\
CH_2 & \diagup\ \diagdown & CH.HO \\
| & & | \\
CH_2 & \diagdown\ \diagup & CH_2 \\
 & CH & \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
$$

Das Vorhandensein einer doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen des Monobromcamphers bestätigt eine solche Structur dieser Körper. Die Bildung dieser Verbindung geht bekanntlich in zwei Phasen vor sich: zuerst verbinden sich zwei Atome Brom mit dem Campher und dann scheidet sich HBr aus:

$$
\begin{array}{ccc}
 & C_3H_7 & \\
 & | & \\
 & C & \\
CH_2 & \diagup | \diagdown & CO \\
| & | & | \\
CH_2 & \diagdown | \diagup & CH_2 \\
 & C & \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
\quad + 2\,Br = \quad
\begin{array}{ccc}
 & C_3H_7 & \\
 & | & \\
 & CBr & \\
CH_2 & \diagup\ \diagdown & CO \\
| & & | \\
CH_2 & \diagdown\ \diagup & CH_2 \\
 & CBr & \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{ccc}
 & C_3H_7 & \\
 & | & \\
 & CBr & \\
H_2C & \diagup\ \diagdown & CO \\
| & & | \\
H_2C & \diagdown\ \diagup & CH_2 \\
 & CBr & \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
\quad - HBr = \quad
\begin{array}{ccc}
 & C_3H_7 & \\
 & | & \\
 & C & \\
HC & /\!\!/\ \diagdown & CO \\
| & & | \\
H_2C & \diagdown\ \diagup & CH_2 \\
 & CBr & \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
$$

Derivate des Terpens.

Von diesen sind das Terpinhydrat, das feste Chlorhydrat des Terpens, das Tetrahydroterpen und das letzterem isomere Naphten[1]) untersucht worden. Die Bestimmung des mole-

[1]) Die beiden letzten Substanzen erhielt ich von Prof. Markownikoff. Die Dichte des Naphtens war auf die gewöhnliche Weise, folglich nicht sehr genau bestimmt worden, weshalb die für dasselbe gefundenen Grössen des specifischen und des molecularen Lichtbrechungsvermögens etwas grösser sind, als sie sein sollten.

cularen Brechungsvermögens dieser Körper zeigt, dass in keinem der genannten Körper eine doppelte Bindung vorhanden ist.

Um uns die Structur dieser Verbindungen zu erklären, unterwerfen wir die gewonnenen Thatsachen einer genaueren Analyse. Ausser den soeben genannten Körpern müssen wir auch die früher untersuchten in das Bereich unserer Betrachtung ziehen [1]), nämlich das Cajeputölhydrat, das linke Terpenhydrat, das Isoterpen des Citronenöls und das linke Terpen des russischen Terpentins.

Cajeputölhydrat. — Als wir dessen specifisches Lichtbrechungsvermögen mit dem des Dipropylallylcarbinols und des Carvols verglichen, sahen wir, dass es keine doppelte Bindung seiner Kohlenstoffatome enthält; dasselbe zeigt uns auch der Vergleich desselben mit den Derivaten des Menthols und des Borneols. Vergleichen wir es mit dem isomeren Menthon:

Cajeputölhydrat [2])	$C_{10}H_{18}O = 0{,}4860$	$= 0{,}0029,$
Menthon	$C_{10}H_{18}O = 0{,}4889$	

so sehen wir, dass in dem specifischen Lichtbrechungsvermögen beider kein Unterschied ist.

Gleiche Uebereinstimmung im Brechungsvermögen beobachten wir zwischen dem Cajeputölhydrat und dem Borneol, welche beide zu einer und derselben ungesättigten Reihe gehören,

Cajeputölhydrat	$C_{10}H_{18}O = 0{,}4860$	$- 0{,}0030,$
Borneol	$C_{10}H_{18}O = 0{,}4890$	

und beide den Character eines Alkohols besitzen. Danach ist klar, dass sie eine ähnliche Structur haben müssen, und dass der Unterschied in derselben nur in einer verschiedenen Gruppirung ihrer Radicale besteht. Diese Voraussetzung wird durch die Vergleichung des Cajeputölhydrats mit dem Campher bestätigt.

---

[1]) Die experimentellen Grössen für diese und einige andere Substanzen führe ich in den Tabellen am Schlusse dieser Abhandlung an.

[2]) Die Beobachtungen für Cajeputölhydrat rühren von Gladstone her.

Cajeputölhydrat $C_{10}H_{18}O = 0,4860$
Campher $C_{10}H_{16}O = 0,4801$ $+ 0,0059$.

Die Differenz ist ganz dieselbe wie zwischen dem Borneol und dem Campher und erklärt sich genügend durch die Annahme, dass das Cajeputölhydrat eine dem Borneol analoge Structur hat.

Aehnliches sehen wir bei dem linken Terpenhydrat. Wir erkannten in demselben das Vorhandensein einer doppelten Bindung der Kohlenstoffatome und finden die Bestätigung davon bei dessen Vergleich mit dem Borneol, dem Campher und dem Menthon.

Linkes Terpenhydrat $C_{10}H_{18}O = 0,5010$
Borneol $C_{10}H_{18}O = 0,4890$ $+ 0,0120$.

Obgleich diese beiden isomeren Substanzen zu einer und derselben gesättigten Reihe gehören, besitzt das linke Terpenhydrat ein stärkeres Brechungsvermögen als das Borneol und zwar gerade um so viel als einer doppelten Bindung der Kohlenstoffatome entspricht.

Dasselbe sehen wir, wenn wir das linke Terpenhydrat mit dem Cajeputölhydrat vergleichen:

Linkes Terpenhydrat $C_{10}H_{18}O = 0,5010$
Cajeputölhydrat $C_{10}H_{18}O = 0,4860$ $+ 0,0150$.

Die Differenz wird durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen des ersteren bedingt.

Das linke Terpenhydrat mit dem Campher vergleichend. sehen wir einen noch grösseren Unterschied.

Linkes Terpenhydrat $C_{10}H_{18}O = 0,5010$
Campher $C_{10}H_{16}O = 0,4801$ $+ 0,0209$.

Die Differenz erklärt sich durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung im ersteren und zweier überschüssiger Wasserstoffatome.

Was das Terpenhydrat betrifft, welches ein zweiatomiger Alkohol ist, während das linke Terpenhydrat und das Cajeputölhydrat zu den einatomigen gehören, so kann man schon aus Obigem schliessen, dass auch für diesen Kör-

per eine analoge Structur zugegeben und der Beweis für das Nichtvorhandensein einer doppelten Bindung, wie wir ihn in dessen Brechungsvermögen finden, angenommen werden muss. Doch besitzen wir auch noch eine directe Bestätigung dieser Voraussetzung. Wir finden beim Vergleich des Brechungsvermögens des Terpinhydrats mit dem des isomeren valeriansauren Amyläthers:

Terpinhydrat	$C_{10}H_{20}O_2 = 0{,}4612$	— 0,0067	
Valeriansaures Amyl	$C_{10}H_{20}O_2 = 0{,}4679$		(Landolt).

Wie ersichtlich, ist der Unterschied im Brechungsvermögen ein sehr geringer, was nicht sein könnte, wenn im Terpinhydrat eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome vorhanden wäre, welche augenscheinlich zur Bildung einer geschlossenen Kette derselben gedient hat.

Gehen wir zur Analyse der Kohlenwasserstoffe dieser Reihe über. Wir sahen, dass das linke Terpen des russischen Terpentins eine doppelte Bindung, das Isoterpen ihrer zwei enthält. Das bestätigt die Vergleichung dieser Körper mit dem Tetrahydroterpen und dem Naphten $C_{10}H_{20}$.

Aus Markownikoff's und Ogloblin's[1]) Untersuchungen über die Naphtene ist klar, dass diese Verbindungen dem Sättigungsgrade nach zwar zur Reihe des Aethylens gehören, aber keine Homologen desselben sind, da ihnen die scharf ausgesprochene Fähigkeit abgeht, sich mit anderen Gruppen zu verbinden, welche die Aethylenreihe characterisirt. Genannte Forscher sahen die Ursache davon in der Thatsache, dass in diesen Körpern keine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen besteht und dass ihr Sättigungsgrad durch die geschlossene Gruppirung dieser Atome bedingt wird. Diese Ansicht wird durch die von mir gemachten Beobachtungen über diese Kohlenwasserstoffe vollkommen bestätigt.

Wenn wir das specifische Lichtbrechungsvermögen des Naphtens $C_{10}H_{20}$ mit demjenigen des Tetrahydroterpens vergleichen, so finden wir:

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 15, 237 u. 307.

Naphten $C_{10}H_{20} = 0{,}5397$
Tetrahydroterpen $C_{10}H_{20} = 0{,}5361$ — 0,0036

Der sehr geringe Unterschied lässt auf eine analoge Structur, nämlich auf eine geschlossene Gruppirung der Kohlenstoffatome, schliessen.

Dass im Tetrahydroterpen keine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome besteht, wird auch noch durch den Vergleich desselben mit dem Cymol bestätigt.

Tetrahydroterpen $C_{10}H_{20} = 0{,}5361$
Cymol $C_{10}H_{14} = 0{,}5376$ + 0,0015.

Beide Substanzen besitzen ein und dasselbe Brechungsvermögen, denn die drei doppelten Bindungen im Cymol werden durch die sechs überschüssigen Wasserstoffatome des Tetrahydroterpens aufgewogen. Der geschlossenen Kette in jenem muss eine gleiche in diesem entsprechen, weil sonst das letztere ein grösseres Brechungsvermögen haben müsste.

Der Vergleich des linken Terpens und des Isoterpens mit dem Naphten resp. dem Tetrahydroterpen bestätigt, wie wir schon wissen, das Vorhandensein einer doppelten Bindung in ersterem, zweier im zweiten.

Tetrahydroterpen $C_{10}H_{20} = 0{,}5361$
Linkes Terpen d. russ. Terp. $C_{10}H_{16} = 0{,}5270$ + 0,0091.

Die Differenz entspricht nur zwei überschüssigen Wasserstoffatomen, da der Einfluss der zwei anderen durch die Gegenwart einer doppelten Bindung im linken Terpen aufgewogen wird.

Gleicherweise haben wir beim Vergleich des Isoterpens mit dem Naphten:

Naphten $C_{10}H_{20} = 0{,}5397$
Isoterpen $C_{10}H_{16} = 0{,}5412$ — 0,0014.

Das Brechungsvermögen ist das gleiche. Der Ueberschuss von vier Wasserstoffatomen im Naphten wird durch zwei doppelte Bindungen im Isoterpen aufgewogen. Die dritte Bindung, die in ihm vorhanden sein müsste, hat zur Schliessung der Kette gedient.

Wie die Bestimmung des molecularen Brechungsvermögens, so lässt uns auch der Vergleich des specifischen

Lichtbrechungsvermögens mit dem solcher Körper, deren Structur wir kennen, hinsichtlich der Derivate der Terpene gleiche Schlüsse ziehen, nämlich, dass sich die Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe in zwei Classen theilen lassen: in Verbindungen, welche eine doppelte Bindung enthalten, oder Terpene, und solche, die ihrer zwei aufweisen, oder Isoterpene. Ihre durch Hydrogenisation erhaltenen Derivate enthalten gar keine Doppelbindungen. Demzufolge zerfallen auch die Hydrate dieser Kohlenwasserstoffe, welche als Alkohole oder besser Phenole bezeichnet werden können, in zwei Gruppen; die Verbindungen der einen, z. B. das Cajeputölhydrat, enthalten gar keine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome, die der andern je eine. Das Dihydrat-Terpinglycol, welches aus dem Terpen durch Hinzufügung von zwei einatomigen Gruppen, H und OH, entsteht, besitzt auch keine doppelte Bindung, gleicherweise auch das Monochlorhydrat.

Die Beziehungen der genannten Verbindungen zu einander werden verständlicher durch Formeln, welche aufzustellen nicht schwer ist, wenn man einmal ihre Verwandtschaft mit den Derivaten des Camphers, sodann die mit den aromatischen Verhindungen im Auge behält. Für die Isoterpene genügt die von Kekulé gegebene Formel mit kleinen Aenderungen.

```
        C3H7
         |
         C
  CH //    \ CH2
     |      |
  CH \\    / CH2
         C
         |
        CH3
```

Für die Terpene muss sie folgendermaassen geändert werden.

```
        C3H7
         |
         C
  CH /   |  \ CH2
    ||   |   |
  CH \   |  / CH2
         C
         |
        CH3
```

		t^0	d^t_0	n_α	n_D	n_β	n_γ
1. Allyldimethyl-carbinol	$C_6H_{12}O$	21,6	0,8298	1,42510	—	1,43458	1,440[illegible]
		21,0	0,8303	1,42545	—	1,43479	1,44[illegible]
		20,8	0,8304	1,42556	—	1,43491	1,440[illegible]
		20,2	0,8308	1,42584	—	1,43513	1,44[illegible]
		19,4	0,8316	1,42625	—	1,43559	1,44[illegible]
		18,6	0,8321	1,42664	—	1,43606	1,44[illegible]
Mittel		—	—	—	—	—	—
2. Allyldiäthyl-carbinol	$C_9H_{16}O$	21,7	0,8470	1,43853	1,44100	1,44723	1,452
		21,9	0,8468	1,43835	1,44087	1,44709	1,45[illegible]
		22,6	0,8463	1,43797	1,44056	1,44679	1,451[illegible]
		23,5	0,8456	1,43762	1,44010	1,44641	1,45[illegible]
		24,1	0,8451	1,43735	1,43986	1,44609	1,45[illegible]
		25,1	0,8443	1,43706	1,43958	1,44572	1,4[illegible]
		25,6	0,8432	1,43691	1,43941	1,44556	1,45[illegible]
		29,1	0,8412	1,43499	1,43754	1,44377	1,44[illegible]
Mittel		—	—	—	—	—	—
3. Allylmethyl-propylcarbinol	$C_8H_{16}O$	21,3	0,8340	1,43501	1,43758	1,44385	1,44[illegible]
		21,0	0,8343	1,43515	—	1,44390	1,44[illegible]
		20,4	0,8347	1,43536	1,43816	1,44417	1,44[illegible]
		19,8	0,8352	1,43562	1,43844	1,44447	1,44[illegible]
		19,0	0,8358	1,43594	1,43859	1,44483	1,4[illegible]
		18,3	0,8368	1,43621	1,43877	1,44506	1,45[illegible]
Mittel		—	—	—	—	—	—
4. Allyldipropyl-carbinol	$C_{10}H_{20}O$	23,2	0,8411	1,44028	—	1,44899	1,45[illegible]
		22,1	0,8420	1,44054	—	1,44931	1,4[illegible]
		21,6	0,8425	1,44081	—	1,44947	1,45[illegible]
		19,8	0,8440	1,44162	—	1,45032	1,45[illegible]
		19,0	0,8446	1,44201	1,44452	1,45070	1,4[illegible]
		17,7	0,8457	1,44270	1,44510	1,45142	1,45[illegible]
		16,7	0,8465	1,44298	—	1,45171	1,4[illegible]
		16,2	0,8469	1,44317	1,44561	1,45 84	1,45[illegible]
5. Diallylcar-binol	$C_7H_{12}O$	22,2	0,8562	1,44565	—	1,45612	1,46[illegible]
		22,0	0,8564	1,44596	—	1,45643	1,46[illegible]
		21,5	0,8568	1,44626	—	1,45666	1,46[illegible]
		21,2	0,8570	1,44647	—	1,45693	1,46[illegible]
		20,8	0,8574	1,44657	—	1,45701	1,4[illegible]
		20,4	0,8577	1,44666	—	1,45720	1,4[illegible]
		20,1	0,8580	1,44692	—	1,45733	1,4[illegible]
		19,7	0,8583	1,44705	—	1,45760	1,4[illegible]
		19,3	0,8587	1,44715	—	1,45765	1,4[illegible]
		19,0	0,8590	1,44735	—	1,45786	1,4[illegible]
		18,7	0,8592	1,44753	—	1,45802	1,4[illegible]
		18,6	0,8593	1,44763	—	1,45810	1,46[illegible]
6. Diallylmethyl-carbinol	$C_8H_{14}O$	20,6	0,8437	1,43903	1,44172	1,44856	1,45[illegible]
		20,8	0,8434	1,43894	1,44160	1,44846	1,45[illegible]
		21,8	0,8426	1,43859	1,44123	1,44801	1,45[illegible]
		22,0	0,8425	1,43836	1,44107	1,44783	1,4[illegible]
		22,7	0,8418	1,43813	1,44085	1,44757	1,45[illegible]
		22,9	0,8416	1,43797	1,44080	1,48749	1,4[illegible]
		23,2	0,8412	1,43785	1,44067	1,44740	1,4[illegible]
		23,7	0,8409	1,43773	1,44044	1,44725	1,4[illegible]

A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$p\frac{n_\alpha - 1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
,41348	0,5082	0,5122	—	—	—	0,4982	—	—	—
,41389	0,4997	0,5124	—	—	—	0,4984	—	—	—
,41401	0,4981	0,5124	—	—	—	0,4985	—	—	—
,41434	0,4961	0,5125	—	—	—	0,4987	—	—	—
,41463	0,5011	0,5125	—	—	—	0,4985	—	—	—
,41496	0,5027	0,5127	—	—	—	0,4986	—	—	—
—	—	0,5124	51,2	48,4	+ 2,8	0,4985	49,84	44,5	+ 2,5
,42778	0,4635	0,5177	—	—	—	0,5050	—	—	—
,42755	0,4657	0,5176	—	—	—	0,5049	—	—	—
,42722	0,4678	0,5175	—	—	—	0,5048	—	—	—
,42678	0,4675	0,5175	—	—	—	0,5047	—	—	—
,42656	0,4654	0,5175	—	—	—	0,5047	—	—	—
,42643	0,4612	0,5176	—	—	—	0,5050	—	—	—
,42622	0.4606	0,5181	—	—	—	0,5057	—	—	—
,42422	0,4644	0,5171	—	—	—	0,5043	—	—	—
	—	0,5176	66,25	63,60	+ 2,6	0,5049	64,62	62,2	+ 2,4
,42424	0,4646	0,5215	—	—	—	0,5086	—	—	—
,42438	0,4665	0,5215	—	—	—	0,5086	—	—	—
,42455	0,4661	0,5215	—	—	—	0,5086	—	—	—
,42482	0,4651	0,5215	—	—	—	0,5086	—	—	—
,42510	0,4676	0,5215	—	—	—	0,5086	—	—	—
,42539	0,4666	0,5215	—	—	—	0,5086	—	—	—
	—	0,5215	66,76	63,60	+ 3,16	0,5086	65,10	62,2	+ 2,9
,42964	0,4596	0,5234	—	—	—	0,5108	—	—	—
,42983	0,4622	0,5232	—	—	—	0,5104	—	—	—
,43012	0,4608	0,5232	—	—	—	0,5105	—	—	—
,43094	0,4592	0,5232	—	—	—	0,5106	—	—	—
,43130	0,4606	0,5233	—	—	—	0,5106	—	—	—
,43208	0,4617	0,5234	—	—	—	0,5109	—	—	—
,43231	0,4649	0,5232	—	—	—	0,5107	—	—	—
,43239	0,4646	0,5232	81,62	78,8	+ 2,82	0,5105	79,64	77,1	+ 2,54
,43255	0,5564	0,5205	—	—	—	0,5052	—	—	—
,43299	0,5595	0,5207	—	—	—	0,5056	—	—	—
,43333	0,5578	0,5208	—	—	—	0,5057	—	—	—
,43348	0,5603	0,5209	—	—	—	0,5058	—	—	—
,43363	0,5580	0,5208	—	—	—	0,5057	—	—	—
,43364	0,5612	0,5206	—	—	—	0,5056	—	—	—
,43407	0,5541	0,5208	—	—	—	0,5059	—	—	—
,43408	0,5599	0,5208	—	—	—	0,5057	—	—	—
,43414	0,5609	0,5207	—	—	—	0,5055	—	—	—
,43434	0,5611	0,5207	—	—	—	0,5056	—	—	—
,43461	0,5572	0,5208	—	—	—	0,5058	—	—	—
,43467	0,5588	0,5207	58,30	53,40	+ 2,9	0,5057	56,60	52,20	+ 4,4
,42730	0,5059	0,5203	—	—	—	0,5064	—	—	—
,42721	0,5012	0,5204	—	—	—	0,5065	—	—	—
,42696	0,5016	0,5205	—	—	—	0,5067	—	—	—
,42663	0,5060	0,5203	—	—	—	0,5063	—	—	—
,42633	0,5088	0,5204	—	—	—	0,5064	—	—	—
,42625	0,5057	0,5202	—	—	—	0,5064	—	—	—
,42616	0,5044	0,5203	—	—	—	0,5064	—	—	—
,42600	0,5058	0,5204	65,57	61,00	+ 4,57	0,5065	63,82	59,4	+ 4,42

		t^0	d_0^t	n_α	n_D	n_β	n_γ
7. Diallylpropylcarbinol	$C_{10}H_{18}O$	21,1	0,8645	1,45394	1,45677	1,46378	[illegible]
		21,3	0,8644	1,45384	1,45663	1,46361	[illegible]
		21,5	0,8642	1,45372	1,45651	1,46317	[illegible]
		21,8	0,8641	1,45362	1,45642	1,46332	[illegible]
		23,3	0,8636	1,45339	1,45625	1,46321	[illegible]
		24,0	0,8625	1,45328	1,45595	1,46295	[illegible]
		25,0	0,8618	1,45294	1,45574	1,46265	[illegible]
		25,7	0,8614	1,45216	1,45551	1,46247	[illegible]
		27,0	0,8603	1,45202	1,45471	1,46174	[illegible]
Mittel		—	—	—	—	—	—
8. Linksterpenhydrat	$C_{10}H_{18}O$	19,0	0,9193	1,47216	—	1,48161	[illegible]
		19,4	0,9190	1,47202	—	1,48145	[illegible]
		19,7	0,9188	1,47189	—	1,48130	[illegible]
9. Linksterpen aus d. russ. Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	20,3	0,8581	1,46444	—	1,47432	[illegible]
		20,5	0,8580	1,46435	—	1,47415	[illegible]
		20,7	0,8578	1,46415	—	1,47403	[illegible]
		20,9	0,8574	1,46407	—	1,47390	[illegible]
Mittel		—	—	—	—	—	-
10. Isoterpen aus Citronenöl	$C_{10}H_{16}$	21,3	0,8484	1,47063	—	1,48185	[illegible]
		21,7	0,8481	1,47032	—	1,48162	[illegible]
		22,0	0,8429	1,47023	—	1,48151	[illegible]
Mittel		—	—	—	—	—	-
11. Aethylenchlorid, Sdp. 83,5°—84,0°	$C_2H_4Cl_2$	22,1	1,2541	1,44184	—	1,44814	[illegible]
		21,8	1,2544	1,44206	—	1,44827	[illegible]
		21,4	1,2550	1,44213	—	1,44840	[illegible]
		21,2	1,2553	1,44218	1,44458	1,44850	[illegible]
12. Aethylidenchlorid, Sdp. 57,5°—58,5°	$C_2H_4Cl_2$	24,7	1,1769	1,41341	—	1,42118	[illegible]
		24,5	1,1770	1,41351	—	1,42129	[illegible]
		24,3	1,1775	1,41358	—	1,42138	[illegible]
		24,0	1,1779	1,41373	—	1,42151	[illegible]
13. Monochloräthylenchlorid, Sdp. 114°	$CH^2Cl\text{-}CHCl_2$	22,0	1,4458	1,46927	1,47192	1,47862	[illegible]
14. Monochloräthylidenchlorid, Sdp. 74°	$CH_3\text{-}CCl_3$	21,0	1,3345	1,43287	1,43765	1,44176	[illegible]
15. Dichloräthylenchlorid, Sdp. 146°	$CHCl_2\text{-}CHCl_2$	21,8	1,5959	1,49155	—	1,50147	[illegible]
		22,0	1,5958	1,49148	—	1,50140	[illegible]
		22,2	1,5954	1,49143	—	1,50130	[illegible]
		22,4	1,5951	1,49127	—	1,50124	[illegible]
16. Dichloräthylidenchlorid, Sdp. 129,5°	$CH_2Cl\text{-}CCl_3$	24,4	1,5448	1,47827	—	1,48799	[illegible]
		24,1	1,5452	1,47848	—	1,48816	[illegible]
		23,9	1,5455	1,47860	—	1,48830	[illegible]
		23,2	1,5466	1,47880	1,48162	1,48847	[illegible]
17. Pentachloräthan, Sdp. 160,5°	C_2HCl_5	25,1	1,6681	1,49900	—	1,50936	[illegible]
		24,8	1,6688	1,49922	—	1,50954	[illegible]
		24,2	1,6694	1,49942	—	1,50955	[illegible]
		24,0	1,6697	1,49946	1,50250	1,50984	[illegible]

A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$p\frac{n_\alpha - 1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A - 1}{d}$	$p\frac{A - 1}{d}$	R_A	Diff.
44188	0,5200	0,5250	—	—	—	0,5111	—	—	—
44178	0,5203	0,5250	—	—	—	0,5110	—	—	—
44172	0,5176	0,5250	—	—	—	0,5111	—	—	—
44158	0,5195	0,5249	—	—	—	0,5110	—	—	—
44137	0,5181	0,5252	—	—	—	0,5114	—	—	—
44125	0,5198	0,5255	—	—	—	0,5116	—	—	—
44101	0,5148	0,5256	—	—	—	0,5117	—	—	—
44062	0,5147	0,5256	—	—	—	0,5115	—	—	—
44010	0,5143	0,5254	—	—	—	0,5115	—	—	—
—	—	0,6253	80,89	76,0	+4,89	0,5113	78,74	74,3	+ 4,44
47056	0,4962	0,5145	—	—	—	0,5010	—	—	—
46052	0,4982	0,5145	—	—	—	0,5010	—	—	—
46038	0,4963	0,5145	79,23	76,20	+3,03	0,5010	77,15	74,53	+ 2,62
15230	0,5233	0,5412	—	—	—	0,5271	—	—	—
15227	0,5207	0,5412	—	—	—	0,5271	—	—	—
15196	0,5255	0,5410	—	—	—	0,5268	—	—	—
15193	0,5233	0,5411	—	—	—	0,5269	—	—	—
—	—	0,5411	73,59	70,80	+2,79	0,5270	71,67	69,2	+ 2,47
5657	0,6062	0,5580	—	—	—	0,5413	—	—	—
5624	0,6074	0,5578	—	—	—	0,5411	—	—	—
5612	0,6065	0,5578	—	—	—	0,5411	—	—	—
—	—	0,5579	75,88	70,80	+5,08	0,5412	73,57	69,2	+ 4,37
3153	0,4404	0,3523	—	—	—	0,5441	—	—	—
3188	0,4391	0,3524	—	—	—	0,5443	—	—	—
3193	0,4397	0,3523	—	—	—	0,5441	—	—	—
3193	0,4408	0,3523	34,81	34,80	+0,01	0,5441	34,06	33,94	+ 0,12
0552	0,3406	0,3512	—	—	—	0,3445	—	—	—
0565	0,3389	0,3512	—	—	—	0,3445	—	—	—
0568	0,3406	0,3512	—	—	—	0,3445	—	—	—
0572	0,3411	0,3512	34,76	34,80	—0,04	0,3445	34,10	33,94	+ 0,16
5780	0,4945	0,3246	43,33	43,30	+0,03	0,3166	42,26	42,18	+ 0,08
986	0,5612	0,3243	43,30	43,30	±0,00	0,3146	42,00	42,18	+ 0,02
080	0,4636	0,3080	—	—	—	0,3012	—	—	—
079	0,4608	0,3080	—	—	—	0,3012	—	—	—
073	0,4615	0,3080	—	—	—	0,3012	—	—	—
053	0,4630	0,3080	51,74	51,80	-0,06	0,3012	50,60	50,42	+ 0,22
843	0,5107	0,3096	—	—	—	0,3019	—	—	—
664	0,5107	0,3096	—	—	—	0,3019	—	—	—
681	0,5082	0,3096	—	—	—	0,3019	—	—	—
695	0,5112	0,3096	52,01	51,80	+0,21	0,3019	50,72	50,42	+ 0,30
627	0,2991	—	—	—	—	0,2916	—	—	—
649	0,2991	—	—	—	—	0,2916	—	—	—
702	0,2991	—	—	—	—	0,2916	—	—	—
709	0,2991	—	60,56	60,30	+0,26	0,2916	59,05	58,66	+ 0,39

Die Formeln des Cajeputölhydrats und des linken Terpenhydrats sind folgende:

Hydrat des Cajeputöls:

$$\begin{array}{ccc} & C_3H_7 & \\ & C & \\ CH.OH & & CH_2 \\ CH_2 & & CH_2 \\ & C & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Linkes Terpenhydrat:

$$\begin{array}{ccc} & C_3H_7 & \\ & C.OH & \\ HC & & CH_2 \\ HC & & CH_2 \\ & CH & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Analog dem Cajeputölhydrat sind die Formeln des Terpinhydrats und des Monochlorhydrats:

Chlorhydrat des Terpens 127°:

$$\begin{array}{ccc} & C_3H_7 & \\ & | & \\ & C & \\ ClH.C & & H_2C \\ H_2C & & CH_2 \\ & C & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Terpinhydrat:

$$\begin{array}{ccc} & C_3H_7 & \\ & | & \\ & CH & \\ OH.HC & & CH_2 \\ OH.HC & & CH_2 \\ & C & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Die Formel des Tetrahydroterpens ist:

$$\begin{array}{ccc} & C_3H_7 & \\ & | & \\ & CH & \\ CH_2 & & CH_2 \\ CH_2 & & CH_2 \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Ich bin weit davon entfernt, diese Formeln für unfehlbar auszugeben. Ein Blick auf dieselben genügt, um zu zeigen, dass hier eine grosse Zahl isomerer Fälle möglich ist; doch glaube ich, dass die Aenderung dieser Formeln nur durch eine verschiedenartige Vertheilung der Substituenten möglich ist, der Grundbestandtheil hingegen, der geschlossene Kern, als unveränderlich gelten muss. In diesem Sinne werden hoffentlich alle weiteren in dieser Richtung gemachten Beobachtungen zur Lösung dieser Frage dienen.

Bemerkung zu den Tabellen S. 518—521. In den vorstehenden Tabellen finden sich die vor einigen Jahren ausgeführten Untersuchungen des Lichtbrechungsvermögens gewisser Substanzen. Das linke Terpenhydrat, linke Terpen aus russischem Terpentinöl und das Isoterpen aus Citronenöl habe ich von Prof. F. Flawitzky erhalten, welchem auch die Bestimmungen der Dichte dieser Substanzen zu verdanken sind. Die Haloïdderivate des Aethans habe ich von dem verstorbenen Prof. G. Glynsky erhalten, der ebenfalls die Bestimmungen der Dichte ausgeführt hat. Alle untersuchten Verbindungen sind analysirt worden. Die spectrometrischen Untersuchungen wurden im physikalischen Institut des Prof. R. Colley an der Universität Kasan ausgeführt, da in jener Zeit das chemische Laboratorium noch kein Spectrometer besass.

Ueber die magnetische Circular-Polarisation der Verbindungen im Verhältniss zu deren chemischen Constitution, mit Bemerkungen über die Darstellung und specifischen Gewichte der untersuchten Körper;

von

W. H. Perkin.

(Fortsetzung und Schluss.)[1])

Aldehyde.

Acetaldehyd. – Aethyl-Aldehyd.

Dieser Körper (von Hopkin und Williams bezogen) wurde einige Minuten mit Chlorcalcium geschüttelt, davon abfiltrirt und mit Hülfe eines 1 Meter langen Fractionsrohres fractionirt. Das zur Untersuchung verwendete Präparat siedete bei 21—22°. Bestimmungen der Dichte, welche gleich nach der Destillation gemacht wurden, ergaben:

$$d\frac{10^0}{10^0} = 0{,}79509,\quad d\frac{13^0}{13^0} = 0{,}79138,\quad d\frac{16^0}{16^0} = 0{,}78761.$$

Mit frisch destillirtem Aldehyd wurden die folgenden Zahlen für die magnetische Rotation erhalten:

1) Vergl. dies Journ. [2] 31, 481 ff.

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	15,0°	0,7680	2,380
	15,0	0,7679	2,380
	15,0	0,7643	2,369
	17,5	0,7712	2,400
	17,5	0,7679	2,390
	18,0	0,7677	2,392
Mittel	16,3	0,7678	2,385

Propionaldehyd.

Diese Substanz wurde kurze Zeit mit Chlorcalcium getrocknet und dann fractionirt, siedete bei 47°—49° corr. und ergab folgendes specifisches Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,80648, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,79664.$$

Rossi's[1]) Zahlen ergeben: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,806$, die von Pierre und Puchot $d\frac{25^0}{25^0} = 0,7972$ und die von Brühl $d\frac{15^0}{15^0} =$ 0,8129.

Der frisch destillirte Aldehyd lieferte folgende Zahlen für die magnetische Rotation:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	14,4°	0,8424	3,363
	14,4	0,8279	3,305
	14,4	0,8375	3,338
	14,1	0,8329	3,324
	14,1	0,8421	3,361
	12,25	0,8357	3,327
	12,75	0,8317	3,315
	12,75	0,8302	3,309
	13,3	0,8394	3,346
Mittel	13,6	0,8355	3,332

Isobutyraldehyd.

Dieser Körper, durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten, wurde schnell mittelst Chlorcalcium getrocknet und fractionirt; er siedete bei 63°—64° corr. und die Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 159, 79.

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,79722, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,78787.$$

Aus Brühl's Zahlen folgt $d\frac{15^0}{15^0} = 0,7999$.

Magnetische Rotation des Isobutyraldehyds:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	22,0°	0,8526	4,314
	24,0	0,8509	4,315
	24,0	0,8507	4,314
	14,5	0,8626	4,326
	15,5	0,8607	4,321
	16,0	0,8628	4,334
Mittel	19,3	0,8567	4,321

Isovaleraldehyd.

Dieser Aldehyd wurde kurze Zeit mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt; er siedete bei 92°—94° corr. und besass für Natriumlicht eine bleibende Rotation von + 2° 39′ für eine 200 Mm. lange Schicht. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,80405, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,79607.$$

Magnetische Rotation des Isovaleraldehyds:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,0°	0,9257	5,490
	14,0	0,9225	5,476
	14,5	0,9225	5,478
	12,4	0,9285	5,503
	13,0	0,9266	5,495
	13,6	0,9238	5,482
Mittel	13,4	0,9249	5,487

Oenanthaldehyd.

Durch Fractionirung gereinigt, siedete derselbe bei 152,2°—153,2° und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,82264, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,81578.$$

Magnetische Rotation des Oenanthaldehyds:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	14,0°	0,9655	7,427
	14,8	0,9674	7,447
	14,8	0,9681	7,452
	15,7	0,9617	7,410
	15,8	0,9639	7,426
	15,8	0,9609	7,400
	16,7	0,9617	7,415
	17,5	0,9623	7,426
	17,8	0,9597	7,408
	19,0	0,9596	7,405
Mittel	16,2	0,9631	7,422

Ketone.

Aceton.

Dasselbe wurde mittelst sauren schwefligsauren Natriums gereinigt, zuerst über Chlorcalcium, dann drei Monate lang über wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer stehen gelassen; es siedete bei 55,6°—55,9°.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}79652$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}78669$.

Diese Werthe liegen tiefer als die meisten angegebenen, stimmen aber ziemlich genau mit der von Linnemann gefundenen Zahl: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}7975$. Thorpe's Beobachtungen, für diese Temperatur umgerechnet, ergeben: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}80244$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	15,2°	0,8716	3,526
	15,2	0,8642	3,496
	15,2	0,8699	3,519
	15,2	0,8691	3,516
	15,2	0,8716	3,526
	15,2	0,8642	3,496
	15,2	0,8699	3,519
	15,2	0,8691	3,516
Mittel	15,2	0,8687	3,514

Methylpropylketon.

Dieser Körper, von Kahlbaum bezogen und durch Fractioniren gereinigt, wurde zur völligen Reindarstellung in die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium übergeführt, welche, gut abgesaugt, abgepresst und getrocknet, wieder in ihre Componenten zersetzt wurde. Das von Wasser befreite und destillirte Keton siedete bei 102° corr. Zwei Reihen von Dichte-Bestimmungen wurden ausgeführt; das Produkt II hatte circa drei Monate lang über wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer gestanden.

	I.	II.
$d\frac{15^0}{15^0}$ =	0,81238	0,81233
$d\frac{25^0}{25^0}$ =	0,80447	0,80423

Frankland und Duppa's Zahlen geben $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}8117$.

Magnetische Rotation des Methylpropylketons:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,0°	0,9306	5,484
	17,0	0,9335	5,501
	18,0	0,9323	5,500
	19,0	0,9250	5,462
	14,2	0,9410	5,530
	14,2	0,9404	5,527
	14,8	0,9342	5,494
	14,8	0,9348	5,497
Mittel	16,1	0,9340	5,499

Paraldehyd.

Derselbe wurde langsam abgekühlt, bis ungefähr die Hälfte krystallisirt war; die von dem flüssigen Antheil getrennten Krystalle wurden geschmolzen, und demselben Processe wie oben nochmals unterworfen:

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}99925$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}99003$.

Brühl fand Zahlen, die $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}001$ ergaben.

Obiges Präparat siedete bei 103,5°—103,7°.

Magnetische Rotation des Paraldehyds:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,3°	0,9079	6,671
	16,3	0,9091	6,681
	18,0	0,9025	6,642
	18,0	0,9049	6,659
	18,0	0,9046	6,657
Mittel	17,3	0,9058	6,662

Säuren.

Ameisensäure.

Diese Säure (von Kahlbaum bezogen) schmolz bei 8° und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}2283.$$

Um sie noch weiter zu trocknen, wurde sie mit 10°/₀ Phosphorsäureanhydrid behandelt. Letzteres zersetzte einen Theil der Säure und löste sich dann darin auf. Die aus dem Gemisch destillirte Säure siedete bei 101° corr. und besass eine der obigen sehr nahe liegende Dichte, nämlich:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}22734,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}21741.$$

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	19,5	0,7874	1,645
	20,0	0,7907	1,653
	21,0	0,7948	1,663
	22,0	0,8029	1,681
	21,0	0,8096	1,694
	21,0	0,8036	1,681
	21,0	0,8008	1,675
	21,0	0,8025	1,679
Mittel	20,8	0,7990	1,671

Essigsäure.

Gewöhnlicher Eisessig wurde auf zweierlei Weise getrocknet; ein Theil wurde mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und dann destillirt: er siedete bei 118°—118,5° corr. und ergab $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}0568$.

Der zweite Antheil wurde mit circa 10% Phosphortrichlorür behandelt. Das davon abdestillirte Product durch Fractioniren von dem entstandenen Acetylchlorid getrennt und schliesslich durch Destillation über wasserfreiem essigsaurem Natron von Spuren Salzsäure befreit; diese Säure siedete bei 118°—118,8° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1,05704, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1,04792.$$

Diese Dichte ist der obigen beinahe gleich: die geringe Erhöhung rührt wahrscheinlich von einer Spur Essigsäureanhydrids her, welches durch die Wirkung des essigsauren Natrons auf eine geringe Menge Acethylchlorid gebildet war.

Magnetische Rotation der Essigsäure:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	20,5°	0,8039	2,547
	22,0	0,7859	2,493
	24,5	0,7918	2,491
	22,5	0,8016	2,544
	22,5	0,7974	2,531
	25,5	0,7970	2,530
	18,3	0,8000	2,530
	18,3	0,8022	2,537
	18,3	0,7983	2,520
Mittel	21,04	0,7976	2,525

Propionsäure.

Diese Säure wurde auch nach den beiden oben beschriebenen Methoden getrocknet. Das mittelst Phosphortrichlorür getrocknete Product siedete bei 141°—142° corr. und zeigte die Dichte:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,99890, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,99021.$$

Das mit Phosphorsäureanhydrid getrocknete und fractionirte Präparat siedete bei 141,3° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,99816, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,98957.$$

Dasselbe wurde nochmals mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und wieder fractionirt; es siedete bei derselben Temperatur und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}99833,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}98963.$$

Linnemann[1]) fand den Siedepunkt 140,67° und das specif. Gewicht $d\frac{19^0}{19^0} = 0{,}9961$, welches auf 15° umgerechnet $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}9996$ ergiebt.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	20,0°	0,8452	3,496
	21,0	0,8395	3,475
	22,5	0,8263	3,426
	25,5	0,8304	3,451
	18,1	0,8382	3,461
	18,1	0,8383	3,462
	18,1	0,8406	3,471
	20,0	0,8381	3,466
	20,0	0,8348	3,453
	20,0	0,8376	3,464
Mittel	20,3	0,8369	3,462

Buttersäure.

Diese mittelst Phosphortrichlorür getrocknete Säure siedete bei 161°—163° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}96704,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}95882.$$

Linnemann[2]) giebt den Siedepunkt 162,3 und die Dichte $d\frac{14^0}{14^0} = 0{,}9580$ an, welche auf 15° umgerechnet $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}9572$ ergiebt. Brühl[3]) fand den Siedepunkt 161,5°—162,5° bei 753,2 Mm. und die Dichte $d\frac{20^0}{4^0} = 0{,}9587$, oder $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}9655$, also niedriger, als die von mir ermittelte.

Magnetische Rotation der Buttersäure:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 218.
[2]) Das. **160**, 228.
[3]) Das. **203**, 19.

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,0°	0,8823	4,472
	18,0	0,8811	4,466
	18,0	0,8844	4,482
	19,9	0,8806	4,471
	19,9	0,8800	4,468
Mittel	18,8	0,8817	4,472

Valeriansäure (normale).

Diese Säure wurde aus Propylmalonsäure, welche sich bekanntlich beim Erhitzen in Valeriansäure und Kohlensäure spaltet, dargestellt. Die Operation wurde in einem, mit einem langen Hals versehenen Kölbchen ausgeführt. Das Erhitzen wurde gemässigt, bis die Reaction beendigt zu sein schien, dann wurde die Säure überdestillirt. Das Produkt wurde in Kalilauge gelöst und die Lösung gekocht, um etwa vorhandenen Valeriansäureäther zu zersetzen.[1]) Die wässrige Lösung des valeriansauren Kaliums wurde mit Salzsäure zersetzt, und die Valeriansäure mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde dann über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Säure ging als farbloses Oel über; nochmals fractionirt siedete sie bei 185,2°—187,2° corr. Phosphorsäureanhydrid konnte nicht zum Trocknen dieser Säure benutzt werden, da es ein wenig darauf einwirkt.

$$\text{Spec. Gewicht: } d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}94462,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}93749.$$

Diese Werthe sind ein wenig niedriger als der von Lieben und Rossi[2]) erhaltene: 0,9415 bei 20°.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

---

[1]) Die Bildung dieses Aethers hängt mit dem Vorhandensein einer geringen Quantität sauren propylmalonsauren Aethyls in der angewandten Säure zusammen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 159, 48.

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,0°	0,9241	5,548
	12,2	0,9265	5,547
	12,6	0,9266	5,549
	13,4	0,9140	5,476
	13,4	0,9160	5,489
	13,6	0,9183	5,503
	13,8	0,9144	5,481
Mittel	13,6	0,9200	5,513

Oenanthsäure. — Heptylsäure.

Diese Säure wurde nach den Angaben Schorlemmer's[1]) durch Oxydation des Oenanthols mittelst Chromsäure dargestellt; mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, siedete dieselbe bei 222,5°—223,5° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,92298$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0,91672$.

Da Anfangs die magnetische Rotation dieser Säure nicht normal zu sein schien, so wurde sie in ihr Barytsalz übergeführt, dieses umkrystallisirt und mit Salzsäure zersetzt. Wieder mit Phosphorsäure getrocknet, destillirte sie bei 222°—222,5° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,92245,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0,91602.$$

Die Bestimmungen der magnetischen Rotation dieser Substanz waren sehr schwer auszuführen, wegen ihrer Neigung, Wärmeströmungen zu geben.

Magnetische Rotation der Heptylsäure:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
10,0°	0,9659	7,537
12,25	0,9653	7,544
11,0	0,9682	7,560
12,0	0,9626	7,522
16,0	0,9618	7,537
21,0	0,9603	7,552
21,25	0,9626	7,570
15,4	0,9679	7,563
15,4	0,9680	7,564

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **170**, 141.

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	15,4	0,9669	7,556
	10,4	0,9661	7,540
	15,9	0,9658	7,565
	10,4	0,9672	7,550
	14,1	0,9656	7,555
	17,0	0,9639	7,558
Mittel	14,5	0,9652	7,552

Caprylsäure.

Diese (von Kahlbaum bezogene) Säure wurde mehrmals fractionirt, der zwischen 236° und 239° siedende Antheil in das Bariumsalz übergeführt, und aus diesem die Säure mittelst Salzsäure frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand der über Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung wurde unter vermindertem Drucke destillirt. Bei 338 Mm. siedete die Säure fast constant bei 211° corr. und ging als farbloses Oel über. Beim Abkühlen erstarrte sie zu einer bei 15° schmelzenden krystallinischen Masse. Zincke giebt den Schmelzpunkt der, durch Oxydation des normalen Octylalkohols erhaltenen Säure bei 16,5° an. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}91275, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}90826.$$

Zincke fand etwas höhere Zahlen $\left(d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}9165\right)$.

Magnetische Rotation der Caprylsäure:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,0°	0,9749	8,543
	18,0	0,9752	8,550
	18,0	0,9748	8,547
	19,3	0,9785	8,586
	19,6	0,9748	8,556
	19,6	0,9760	8,566
	17,0	0,9822	8,606
	17,5	0,9774	8,567
	20,5	0,9757	8,567
Mittel	18,5	0,9766	8,565

Pelargonsäure. — Nonylsäure.

Diese (von Kahlbaum bezogene) Substanz musste wiederholt fractionirt werden; da sie sich beim Destilliren partiell

zu zersetzen scheint, wurde sie nicht absolut rein erhalten. Die zu den Messungen benutzte Fraction siedete bei 247°–250° uncorr. Abgekühlt erstarrte sie zu einer bei 10,5° schmelzenden, krystallinischen Masse. Die von Zincke und Franchimont aus Octylcyanid dargestellte Säure schmolz bei 12,5°.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,91028$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0,90484$.

Zincke und Franchimont's bei 17,5° genommene, auf Wasser von 4° bezogene Dichte giebt $d\frac{15^0}{15^0} = 0,9090$, also einen etwas niedrigeren Werth. Wahrscheinlich liegt die richtige Dichte zwischen dem Werth von Zincke und Franchimont und dem meinigen.

Magnetische Rotation der Nonylsäure:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,2°	0,9942	9,594
	16,2	0,9915	9,568
	16,3	0,9946	9,598
	25,5	0,9909	9,615
	25,0	0,9872	9,577
Mittel	19,8	0,9917	9,590

Isobuttersäure.

Das zuerst untersuchte Präparat war durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten; mit Phosphortrichlorür getrocknet (siehe Essigsäure), siedete es bei 153°—154° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,95490, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,94995.$$

Da diese Substanz ganz unerwartete magnetische Rotation gab, so lag der Verdacht nahe, dies könne von einer Verunreinigung der Säure herstammen. Daher wurde die Säure aus Dimethylmalonsäure dargestellt, welche, völlig rein und trocken, in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen langsam erhitzt wurde, bis keine Kohlensäure mehr entwich. Die resultirende Isobuttersäure siedete bei 153°—153,5° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}95386,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}94567.$$

Diese Säure ergab für die magnetische Rotation Werthe, welche mit denen der gewöhnlichen Säure vollkommen stimmte.

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	15,0°	0,8686	4,452
	15,0	0,8706	4,462
	17,5	0,8727	4,483
	17,5	0,8717	4,478
	17,5	0,8719	4,479
	17,5	0,8691	4,464
	18,3	0,8757	4,501
	18,3	0,8759	4,502
	18,3	0,8770	4,508
	19,5	0,8721	4,487
	19,5	0,8662	4,457
	19,5	0,8701	4,477
Mittel	17,8	0,8718	4,479

Isovaleriansäure.

Dies war die gewöhnliche, aus Amylalkohol dargestellte Säure. Sie wurde mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 175,5° —176,5°.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}93355,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}92610.$

Die bleibende Rotation für das Natrium-Licht betrug 4,07° für eine 200 Mm. lang Schicht. Die Rotation der von Pedler aus seinem activsten Alkohol dargestellte Säure betrug 17,2°. Mein Präparat enthält daher circa 23,6 °/₀ der activen Säure. Wie andere Forscher schon bemerkt haben, wird die magnetische Rotation von Körpern, die eine bleibende Rotation besitzen, auf der einen Seite von dieser letzten vergrössert, auf der andern verkleinert.

Diese Säure ergab folgende Zahlen für die magnetische Rotation:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,0°	0,9304	5,652
	16,0	0,9334	5,670
	16,0	0,9324	5,665
	17,0	0,9260	5,630
	17,0	0,9297	5,653
	17,0	0,9189	5,587
	17,0	0,9184	5,584
Mittel	16,6	0,9270	5,635

Aether der Fettsäuren.

Ameisensaures Aethyl.

Dieser Aether wurde durch Sättigung eines gut abgekühlten Gemisches von Ameisensäure und Aethylalkohol mit Salzsäuregas dargestellt. Das Produkt wurde, nach 24stündigem Stehen und nach Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser aus dem Wasserbade abdestillirt. Der Kühler war mit Eiswasser gefüllt, auch die Vorlage mit Eis abgekühlt. Der Aether destillirte schnell und beinahe frei von Alkohol und Salzsäure über: sobald die Destillation sich verlangsamte, wurde aufgehört. Das Destillat wurde nach mehrtägigem Stehen über wasserfreiem kohlensaurem Kali sorgfältigst fractionirt. Es siedete fast constant bei 54° corr. Eine Dichte-Bestimmung ergab $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}92263$.

Da diese mit den Angaben anderer Forscher nicht stimmte, so wurde der Aether nochmals sehr langsam fractionirt. Der Siedepunkt variirte aber nur um einen kleinen Bruchtheil eines Grades von dem vorigen, und die Dichte blieb dieselbe. Phosphorsäureanhydrid wurde dann langsam eingetragen. Zuerst verursachte jeder Zusatz ein Zischen, bald aber hörte dieses auf, dann wurde destillirt. Das specif. Gewicht stieg auf 0,92542 bei 15°. Der Aether wurde nochmals in gleicher Weise behandelt und destillirt, was wieder eine Erhöhung der Dichte hervorbrachte. Jetzt wurde er wiederholt über Phosphorsäureanhydrid destillirt, bis dieses nicht mehr auf ihn einwirkte. Das Produkt ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}92973,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}91863.$$

Als später dieses Präparat nochmals über Phosphorsäureanhydrid destillirt, und die Dichte mittelst des modificirten Sprengel'schen Rohres bestimmt wurde, ergab es:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}92987,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}91881.$$

Diese letzten Bestimmungen wurden bei der Berechnung der magnetischen Rotation angewandt. Der Siedepunkt blieb während obiger Proceduren fast constant $54{,}2^0$ corr.

Diese specifischen Gewichte sind höher als die bisher beobachteten. Die von Elsässer[1]) angegebenen Werthe ergeben $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}91974$. Kopp fand die Dichte bei 0^0 $= 0{,}9447$, was umgerechnet $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}9282$ giebt. Dieser Werth kommt dem obigen am nächsten.

Magnetische Rotation des ameisensauren Aethyls:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,3°	0,8037	3,569
	16,5	0,8078	3,579
	18,5	0,8044	3,572
	18,5	0,8026	3,564
	18,5	0,8024	3,363
	18,5	0,8010	3,557
	20,3	0,8023	3,571
	20,3	0,7986	3,554
	20,3	0,7977	3,550
Mittel	18,8	0,8023	3,564

Ameisensaures Methyl.

Dieser Aether wurde aus Ameisensäure und Methylalkohol in genau derselben Weise wie die Aethylverbindung dargestellt; er verhielt sich auch wie diese gegen Phosphorsäureanhydrid. Mit letzterem behandelt, bis die Dichte constant geworden, lieferte er folgende Werthe:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}98239,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}96948.$$

---

[1]) Ann. Chem. Phar. 218, 311.

Diese Dichte ist höher, als die bis jetzt angegebenen. Am nächsten kommt ihr die von Grodzki und Krämer, welche bei 15° gleich 0,9797 ist. Elsässer fand für den von ihm untersuchten Körper $d\frac{15^0}{15^0} = 0,9776$. Den Siedepunkt dieses Aethers fand ich bei 32°—32,5° corr.

Magnetische Rotation des ameisensauren Methyls:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,5°	0,7311	2,486
	16,5	0,7382	2,510
	16,5	0,7323	2,490
Mittel	16,5	0,7335	2,495

Ameisensaures Propyl.

Diese Substanz, durch Sättigen eines Gemisches von Ameisensäure und Propylalkohol mit Salzsäure bereitet, und mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, siedete bei 80,5°—81,5° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,90989$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0,90016$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	21,5°	0,8337	4,512
	21,5	0,8303	4,493
	21,5	0,8322	4,504
	25,0	0,8388	4,556
	25,0	0,8388	4,556
	25,0	0,8379	4,550
	25,0	0,8407	4,566
Mittel	23,4	0,8360	4,534

Essigsaures Aethyl.

Versuche, diesen Aether durch Fractioniren des käuflichen Produktes rein zu erhalten, fielen unbefriedigend aus.

Eine Darstellungsmethode wurde daher gesucht, welche ihn gleich trocken und frei von Alkohol, Aether und anderen

in der Nähe siedenden Körpern liefern sollte. Dies wurde durch Anwendung von Alkohol und überschüssigem Essigsäureanhydrid erreicht, da hier die Produkte nur Essigsäure und Essigäther sein konnten.

Zur Darstellung des letzteren wurde Essigsäureanhydrid nach und nach in siedenden Alkohol, welcher sich in einem mit einem circa 1 M. langen Rohre versehenen Destillirkölbchen befand, zufliessen gelassen. Sobald die Reaction vollendet, wurde das Gemisch eine Zeit lang digerirt, dann stärker erwärmt, und die Destillation fortgesetzt bis das im oberen Theile des Halses befindliche Thermometer auf 100° gestiegen war.

Das Destillat wurde im gleichen Apparate fractionirt, wobei man ein zwischen 72° und 78° siedendes Produkt erhielt. Durch weiteres Fractioniren lieferte dieses eine bei 77,5° corr. fast constant siedende Flüssigkeit. Diese erwies sich durch die Analyse als Essigäther.

$$\text{Spec. Gewicht: } d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}90727, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}89685.$$

Der Aether wurde mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, davon abgegossen, wieder fractionirt und gab nun folgende Werthe:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}90724, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}89711.$$

Linnemannn[1]) stellte diesen Körper aus essigsaurem Silber und Jodäthyl dar und beobachtete den Siedepunkt: 77° und $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}9068$.

Die kleine, etwas niedriger (zwischen 72° und 77°) siedende Fraction wird scheinbar durch Absorption einer kleinen Menge Feuchtigkeit aus der Luft verursacht, da deren Siedepunkt nach dem Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid erhöht wird.

---

[1]) Ann. Chem. Phar. **160**, 201.

Elsässer hat auch neuerdings die Dichte und Ausdehnung des Essigäthers bestimmt; seine Zahlen ergeben $d\frac{15^0}{15^0} = 0,90710$: der Siedepunkt seines Präparats lag bei 77,1⁰.

Essigäther erträgt das Destilliren mit Phosphorsäureanhydrid weniger gut als Ameisensäureäther; doch scheint das Destillat vollkommen rein zu sein, obwohl das Anhydrid sich färbt und ein Verlust an Substanz eintritt.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation des nach der oben beschriebenen Methode dargestellten Aethers erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,5⁰	0,8290	4,475
	10,0	0,8317	4,460
	10,5	0,8318	4,460
	10,5	0,8311	4,456
	17,75	0,8255	4,440
	17,75	0,8309	4,480
	17,75	6,8268	4,459
Mittel	14,5	0,8295	4,462

Acetessigäther.

Derselbe wurde durch Fractioniren, zuerst unter gewöhnlichem, nachher unter vermindertem Drucke gereinigt. Bei 760 Mm. siedete er zwischen 180⁰—182⁰; unter 330 Mm. bei 152,5⁰—153⁰ (Faden im Dampf). Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1,03174, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1,02353.$$

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,5⁰	0,9333	6,525
	13,5	0,9339	6,530
	13,5	0,9318	6,515
	19,0	0,9230	6,481
	19,0	0,9220	6,475
	19,0	0,9230	6,481
Mittel	16,25	0,9278	6,501

Essigsaures Methyl.

Dieser Körper wurde aus Essigsäureanhydrid und Methylalkohol, genau wie die Aethylverbindung dargestellt. Die Dichte zweier Präparate wurde bestimmt. Das erstere, bei 56°—56,5° corr. siedende ergab:

I) $d\frac{15^0}{15^0} = 0,93912,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0,92788.$

Das zweite, mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und dann destillirt, siedete bei 57,5° corr. und ergab:

II) $d\frac{15^0}{15^0} = 0,93975,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0,92858.$

Elsässer's Bestimmungen, nach diesen Temperaturen umgerechnet, ergeben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,93928,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0,92825.$$

Der Berechnung der Resultate wurden die Werthe II) zu Grunde gelegt.

Magnetische Rotation des essigsauren Methyls:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	22°	0,7835	3,381
	22	0,7770	3,353
	22	0,7772	3,353
Mittel	22	0,7792	3,362

Essigsaures Propyl.

Dasselbe, aus Essigsäureanhydrid und Propylalkohol genau wie der vorige Aether dargestellt, wurde mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und siedete dann bei 102°—103° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,89331,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0,88398.$

Elsässer fand für sein Produkt eine Dichte, welche umgerechnet, $d\frac{15^0}{15^0} = 0,89373$ ergibt.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	15,0°	0,8660	5,494
	17,0	0,8627	5,485
	17,6	0,8643	5,498
	18,0	0,8592	5,468
	18,5	0,8575	5,460
	13,0	0,8702	5,509
	13,4	0,8649	5,478
	13,8	0,8672	5,495
	13,2	0,8683	5,498
	13,5	0,8626	5,464
	13,8	0,8689	5,506
Mittel	15,2	0,8647	5,487

Essigsaures Isobutyl.

Aus Essigsäureanhydrid und Isobutylalkohol dargestellt, siedete dieser Aether bei 117° corr.; sein specif. Gewicht ist:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}87743,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}86885.$$

Elsässer's Bestimmungen ergeben $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}87769$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	10,5°	0,9072	6,628
	10,5	0,9076	6,631
	9,8	0,9063	6,620
	9,0	0,9041	6,602
	10,0	0,9070	6,629
	10,0	0,9068	6,628
Mittel	10,0	0,9065	6,623

Essigsaures Octyl.

Dieser Aether wurde aus reinem Octylalkohol und überschüssigem Essigsäureanhydrid durch Erhitzen dargestellt. Das Fractioniren des Produktes wurde bei vermindertem Luftdrucke (250 Mm.) ausgeführt. Unter diesem Drucke siedet der Aether bei 211,25°—212° (Faden im Dampf). Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}87443,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}86776.$$

Magnetische Rotation des essigsauren Octyls:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	15,4°	0,9722	10,628
	16,0	0,9704	10,612
	16,8	0,9632	10,564
Mittel	16,1	0,9686	10,601

Propionsaures Aethyl.

Diese mit Phosphorsäure getrocknete, dann fractionirte Verbindung siedete bei 99,5°—99,8° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}89579,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}88628.$$

Linnemann[1]) beobachtete $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}8973$. Elsässer erhielt den Werth: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}89669$. Die niedrigeren Zahlen liegen wahrscheinlich der Wahrheit am nächsten.

Dieser Aether gab folgende Zahlen für die magnetische Rotation:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,5°	0,8586	5,440
	17,5	0,8588	5,447
	15,0	0,8640	5,466
	15,0	0,8634	5,461
	15,0	0,8599	5,440
	15,0	0,8625	5,456
Mittel	15,7	0,8612	5,452

Essigsaures Cetyl.

Dieser Körper wurde durch dreitägiges Kochen eines Gemisches von Cetylalkohol und überschüssigem Essigsäureanhydrid dargestellt; nach Abdestilliren des grössten Theiles der gebildeten Essigsäure sowie des überschüssigen Anhydrids wurde der oberhalb 200° gebliebene Rückstand unter vermindertem Luftdrucke fractionirt. Der unter 190 Mm. bei 277°—278° siedende Antheil wurde zur Untersuchung verwendet. Noch bei diesem Drucke scheint eine geringe Zersetzung stattzufinden. Dieser Aether schmilzt bei 18,5°. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 220.

$$d\frac{21^0}{21^0} = 0{,}86404,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}86120.$$

Magnetische Rotation des essigsauren Cetyls:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	22,0°	1,0262	18,755
	21,0	1,0271	18,755
	20,0	1,0280	18,757
	19,0	1,0306	18,789
	20,0	1,0290	18,774
	20,5	1,0298	18,797
	21,0	1,0292	18,793
	22,0	1,0264	18,758
Mittel	20,7	1,0283	18,772

Propionsaures Propyl.

Dieser mehrmals mit Phosphorsäureanhydrid behandelte und fractionirte Aether siedete bei 122°—123° und ergab:

	I	II	Mittel
$d\frac{15^0}{15^0}$	0,88696	0,88673	0,88684
$d\frac{25^0}{25^0}$	0,87812	0,87800	0,87806

Linnemann's[1]) Dichtebestimmung, für diese Temperatur umgerechnet, ergibt $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}8868$; der von Elsässer[2]) bestimmte Werth für die gleiche Temperatur ist 0,88844.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,0°	0,8824	6,425
	18,0	0,8806	6,418
	18,0	0,8815	6,425
	18,0	0,8800	6,414
	21,5	0,8774	6,417
	21,5	0,8779	6,421
	24,0	0,8790	6,446
	25,0	0,8763	6,432
	25,0	0,8796	6,456
	25,0	0,8769	6,436
Mittel	21,3	0,8792	6,429

1) Ann. Chem. Pharm. **161**, 31.

2) Das. **218**, 321.

Propionsaures Isopropyl.

Diese Verbindung, durch Sättigen eines Gemisches von Dimethylcarbinol (Isopropylalkohol) und Propionsäure mit Salzsäure dargestellt, nach dem Waschen mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, und fractionirt, siedete bei 109,5°—110,5° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15_0} = 0{,}87172, \; d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}86262.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,0°	0,8912	6,609
	18,0	0,8889	6,593
	11,0	0,8966	6,601
	11,5	0,8924	6,573
	12,0	0,8938	6,587
	12,5	0,8954	6,608
	13,0	0,8918	6,580
	14,0	0,8951	6,609
	13,8	6,8925	6,588
	14,1	0,8952	6,612
	14,4	0,8920	6,590
Mittel	13,85	0,8932	6,595

Buttersaures Aethyl.

Dieser Aether, durch Sättigen eines Gemisches von Buttersäure und Alkohol mit Salzsäure erhalten, wurde mehrmals fractionirt, und der bei 121°—121,5° corr. siedende Antheil zur Untersuchung verwendet.

Elsässer giebt den Siedepunkt bei 119° an und Linnemann[1]) bei 121,1°.

Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}88493, \; d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}87615.$$

Elsässer's umgerechnete Bestimmungen liefern:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}88481.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 116, 33.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,0°	0,8849	6,457
	18,0	0,8855	6,468
	18,0	0,8840	6,457
	13,0	0,8878	6,453
	13,0	0,8877	6,452
	13,0	0,8915	6,479
	13,0	0,8925	6,486
	18,8	0,8911	6,514
	18,8	0,8917	6,518
	18,8	0,8874	6,487
Mittel	16,1	0,8884	6,477

Buttersaures Methyl.

Dieser Körper wurde ähnlich dem vorigen dargestellt. Mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fractionirt, siedete er bei 102°—103° corr. Krämer und Grodzki[1]) geben den Siedepunkt bei 102,5°—103,5° an. Elsässer[2]) bei 102,3°.

Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}90365,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}89452.$$

Elsässer's Bestimmungen ergaben $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}90427$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,4°	0,8577	5,386
	16,4	0,8588	5,393
	16,4	0,8569	5,381
Mittel	16,4	0,8578	5,387

Isobuttersaures Aethyl.

Dieser durch Sättigen eines Gemisches von Isobuttersäure (durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten) und Aethylalkohol mit Salzsäure gewonnene Körper, wurde

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 1358.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 218, 313.

nach dem Waschen mit wasserfreiem kohlensaurem Kali gut getrocknet, und oftmals fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 110°—110,6° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,87580, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,86695.$$

Elsässer giebt den Siedepunkt bei 110,1° an; seine Dichte-Bestimmung umgerechnet, ergiebt $d\frac{15^0}{15^0} = 0,87568$.

Die für die magnetische Rotation erhaltenen Zahlen sind:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	24,0°	0,8732	6,484
	24,8	0,8726	6,485
	25,5	0,8671	6,449
	18,8	0,8799	6,500
	18,8	0,8773	6,480
	18,8	0,8770	6,478
Mittel	21,8	0,8745	6,479

Isovaleriansaures Aethyl.

Diese Verbindung, durch Sättigen eines Gemisches von Aethylalkohol und Isovaleriansäure (aus gewöhnlichem Amylalkohol) mit Salzsäure erhalten, siedete nach mehrmaligem Fractioniren bei 135°—135,25° corr. Zwei Reihen Dichte-Bestimmungen, beide mit demselben Präparat, wurden ausgeführt, aber das letztere war vor der zweiten Reihe nochmals mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und fractionirt:

	I	II	Mittel
$d\frac{15^0}{15^0}$	= 0,87139	0,87133	0,87136
$d\frac{25^0}{25^0}$	= 0,86321	0,86312	0,86316

Elsässer's Präparat siedete bei 134,3° und ergab: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,87262$. Pierre und Puchot geben den Siedepunkt bei 135,5° an.

Die bleibende Rotation meines Präparates betrug für die D-Linie + 6,2° für eine 200° lange Schicht ($t = 15^0$). Die höchste beobachtete Rotation des Aethyläthers der activen

Säure ist die von Pierre und Puchot[1]) angegebene, die $[\alpha]_D = 1{,}50^0$ beträgt.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,0°	0,9171	7,623
	18,0	0,9167	7,619
	15,0	0,9205	7,630
	19,5	0,9130	7,600
	19,5	0,9143	7,605
Mittel	18,0	0,9163	7,615

Capronsaures Aethyl.

Die zur Darstellung dieses Aethers angewandte Säure (von Kahlbaum bezogen, und durch Gährung dargestellt), wurde durch Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure ätherificirt. Die ätherische Lösung wurde mittelst Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand mehrmals fractionirt. Die untersuchte Substanz siedete bei 166,5°—168,5° (Faden im Dampf). Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}87716,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}86961.$$

Magnetische Rotation:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,0°	0,9349	8,535
	16,0	0,9298	8,488
	16,0	0,9339	8,524
	18,8	0,9292	8,503
	18,8	0,9317	8,526
	18,8	0,9265	8.478
Mittel	17,4	0,9310	8,509

Heptyl- oder Oenanthylsaures Aethyl.

Von dieser ähnlich der vorigen dargestellten Substanz wurden zwei Präparate untersucht. I siedete bei 187°—188° corr., II bei 187,5°—189,5° corr. Ihr specifisches Gewicht betrug:

[1]) Compt. rend. 76, 1332.

	I	II
$d\frac{15^0}{15^0}$	= 0,87163	0,87199
$d\frac{25^0}{25^0}$	= 0,86477	0,86487

Eine grosse Anzahl Messungen der magnetischen Rotation dieser Substanz wurden ausgeführt, da die Resultate durch Wärmeströmungen in Folge kleiner Temperaturschwankungen beeinflusst werden.

Magnetische Rotation:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,7°	0,9524	9,578
	12,5	0,9476	9,520
	12,5	0,9474	9,517
	12,5	0,9488	9,531
	13,0	0,9496	9,541
	13,0	0,9520	9,568
	13,5	0,9446	9,498
	13,5	0,9459	9,511
	16,0	0,9468	9,542
	16,5	0,9472	9,546
	17,8	0,9491	9,576
	17,8	0,9447	9,532
	17,8	0,9470	9,554
	17,8	0,9489	9,574
Mittel	14,9	0,9480	9,541

Nonyl- oder Pelargonsaures Aethyl.

Dieser aus der untersuchten und schon beschriebenen Säure (s. 533) dargestellt, siedete bei 226°—228° (Faden im Dampf).

Spec. Gewicht desselben: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,87033$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0,86407$.

Zincke und Franchimont fanden eine Dichte, welche, wenn sie auf Wasser von 4° bezogen war, $d\frac{15^0}{15^0} = 0,8682$ ergeben würde. Der wahre Werth liegt wahrscheinlich zwischen diesem und dem meinigen.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,9°	0,9655	11,554
	17,9	0,9657	11,555
	16,9	0,9745	11,586
	18,9	0,9737	11,602
	18,9	0,9721	11,582
	18,9	0,9695	11,551
Mittel	18,2	0,9701	11,571

Oenanthyl- oder Heptylsaures Heptyl.

Da die Methode von Cross[1]), welcher diesen Aether durch Einwirkung von Jodäthyl auf oenanthylsaures Silber darstellte, sehr umständlich ist, so wurde eine andere versucht: Ein Gemisch von Heptylalkohol mit etwas mehr als der berechneten Menge Heptylsäure wurde, mit Salzsäure gesättigt, in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Dem Produkt wurde mit Aether nach Zusatz von Wasser und von kohlensaurem Natron das heptylsaure Heptyl entzogen, der über wasserfreiem kohlensaurem Kali getrocknete Aether abdestillirt, und der Rückstand fractionirt. Ein grosser Theil des Produkts ging bei 276°—278° (Faden im Dampf) über. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}86522, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}85933.$$

Cross giebt den Siedepunkt bei 270°—272° an, sagt aber nicht, ob der Faden ganz im Dampf gewesen ist, auch giebt er ein höheres spec. Gewicht: 0,870 bei 16° an.

Die magnetische Rotation dieses Körpers war wegen der Wärmeströmungen, die bei geringer Temperaturänderung leicht zu Stande kamen, sehr schwierig zu bestimmen:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	11,0°	1,0058	14,685
	12,0	1,0022	14,643
	12,0	1,0050	14,683
	12,8	1,0012	14,635
	13,0	1,0023	14,653
	13,0	1,0022	14,651
	14,5	1,0009	14,649
	14,5	1,0006	14,644
	14,9	1,0024	14,675
	16,1	0,9989	14,636
	17,0	0,9994	14,653
Mittel	13,6	1,0019	14,655

[1]) Journ. Chem. Soc. **32**, 127.

Mehrwerthige Alkohole und ihre Derivate.

Aethylenhydrat — Glycol.

Dieser Körper wurde aus seinem Monoacetat durch Behandeln mit Baryt dargestellt; wiederholt fractionirt siedete er bei 196°—199° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}11678,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}11208.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,5°	0,9569	2,949
	13,5	0,9537	2,939
	13,5	0,9559	2,946
	15,5	0,9545	2,944
	16,0	0,9526	2,939
	16,5	0,9528	2,940
	17,0	0,9527	2,941
Mittel	15,1	0,9542	2,943

Essigsaures Glycol — Aethylenacetat.

Zunächst wurde das Monoacetat des Glycols nach Atkinson's[1]) Methode durch Erhitzen eines Gemisches von Aethylenbromid, essigsaurem Kali und Alkohol bei 100° (im Rohr) dargestellt. Nach Destilliren des Produktes, mehrstündigem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und mehrmaligem Fractioniren, siedete das Diacetat bei 190°—190,5° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}11076,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}10183.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,0°	0,9918	6,501
	13,0	0,8888	6,476
	13,0	0,8864	6,463
	14,8	0,8807	6,430
	15,2	0,8810	6,434
	15,6	0,8834	6,453
	25,0	0,8756	6,445
	26,0	0,8756	6,450
	26.0	0,8722	6,432
Mittel	18,0	0,8717	6,454

[1]) Phil. Mag. [4] 16, 433.

Propionsaures Glycol — Aethylenpropionat.

Dieser durch mehrtägiges Kochen von Glycol und Propionsäureanhydrid und Fractioniren des Productes erhaltene Aether siedete bei 210,5°—212° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}05440,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}04566.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	15,0°	0,9111	8,345
	15,0	0,9134	8,365
	15,0	0,9101	8,336
	27,0	0,8973	8,308
	27,5	0,8930	8,272
	27,5	0,8942	8,284
Mittel	21,2	0,9032	8,318

Pinakon.

Diese Substanz wurde durch sorgfältige Destillation des von Kahlbaum bezogenen Hydrates dargestellt. Man darf die Destillation desselben nicht zu schnell ausführen, da sonst leicht etwas des condensirten Wassers in die siedende Flüssigkeit zurückfliesst. Das wasserfreie Pinakon siedete constant bei 170° corr. Da es sich lange Zeit im Zustande der Ueberschmelzung hält, so kann seine Dichte bei Temperaturen unter seinem Schmelzpunkt bestimmt werden. Folgende Resultate wurden erhalten:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}96718,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}96087.$$

Magnetische Rotation des Pinakons:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	22,0°	1,0721	7,311
	22,0	1,0618	7,230
	22,0	1,0712	7,294
	22,0	1,0608	7,224
	22,0	1,0660	7,259
	22,0	1,0639	7,245
	21,0	1,0633	7,236
	21,0	1,0617	7,225
	26,5	1,0564	7,215
	26,5	1,0601	7,240
	26,5	1,0567	7,217
Mittel	23,0	1,0631	7,245

Dimethylacetal — Aethylidendimethyläther.

Dieser von Kahlbaum bezogene, mit wasserfreiem kohlensaurem Kali getrocknete und dann fractionirte Körper siedete bei 64° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}85739,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}84764.$$

Folgende Zahlen wurden für seine magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	22,0°	0,7858	4,620
	13,0	0,8036	4,675
	13,4	0,7963	4,635
	13,8	0,8001	4,659
Mittel	15,5	0,7965	4,647

Acetal — Aethylidendiäthyläther.

Mit wasserfreiem kohlensaurem Kali getrocknet, siedete dieser Körper bei 104°—104,1° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}83187,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}82334.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	21,8°	0,8767	6,957
	13,7	0,8836	6,973
	14,2	0,8836	6,977
	14,8	0,8816	6,964
Mittel	16,1	0,8814	6,968

Glycerin.

Diese durch Destillation wasserfrei erhaltene Substanz siedete bei 290°—290,5° corr. fast ohne Zersetzung. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}26241,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}25881.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	15,3°	1,0155	4,112
	15,3	1,0166	4,116
	15,3	1,0144	4,107
	16,5	1,0167	4,118
	16,5	1,0169	4,119
	17,2	1,0101	4,092
Mittel	16,0	1,0150	4,111

Aether der zweibasischen Säuren.

Oxalsaures Aethyl.

Das angewandte Präparat siedete bei 185° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}08563,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}07609.$$

Kopp fand für die Dichte $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}0856$, und Brühl $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}0858$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,5°	0,8929	6,664
	13,5	0,8919	6,656
	11,0	0,8911	6,636
	11,0	0,8965	6,677
	15,0	0,8880	6,636
Mittel	12,8	0,8921	6,654

Malonsaures Aethyl.

Dieser, von Kahlbaum bezogene und sorgfältig fractionirte Körper siedete bei 197,7°—198,2° corr. und ergab

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}06104,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}05248.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	8,0°	0,8883	7,400
	8,0	0,8907	7,420
	8,0	0,8951	7,456
	9.0	0,8907	7,425
	14,0	0,8837	7,404
	16,5	0,8845	7,418
	17,0	0,8810	7,392
	17,0	0,8826	7,406
	17,0	0,8827	7,407
	17,0	0,8831	7,409
	19,0	0,8759	7,378
	19,0	0,8791	7,405
Mittel	14,1	0,8848	7,410

Malonsaures Methyl.

Derselbe wurde durch Sättigen eines Gemisches von Malonsäure und Methylalkohol mit Salzsäure bereitet.

Nach etwa 24 Stunden wurde Wasser zugesetzt, und die ölige Schicht mit Aether aufgenommen. Letztere durch Waschen mit einer Sodalösung von Säure befreit und über wasserfreiem kohlensaurem Kali getrocknet, lieferte den gesuchten Aether. Fast alle der folgenden Aetherarten wurde auf ähnliche Weise dargestellt.

Das malonsaure Methyl siedete bei 181,5° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1,16028, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1,15110.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,0°	0,8318	5,270
	18,0	0,8336	5,282
	18,0	0,8314	5,268
	16,2	0,8331	5,271
	16,2	0,8367	5,292
	16,2	0,8370	5,296
Mittel	17,1	0,8339	5,280

Substitutions-Produkte des Aethylmalonats.

Anfangs wurden diese Verbindungen nach der von Conrad[1]) beschriebenen Methode dargestellt, und einfach durch Fractioniren gereinigt. Jedoch erwies sich diese Reinigung als nicht genügend, da sich Nebenprodukte in Folge einer partiellen Verseifung eines Theils des Malonsäureäthers durch Natriumäthylat bilden. Die so erzeugte salzartige Verbindung wirkt auf die vorhandenen Jodide ein, so dass entsprechende Aether entstehen. Gewöhnlich ist auch eine kleine Menge eines, durch Fractioniren nicht zu entfernenden jodhaltigen Körpers vorhanden. Meist wurden daher die nach Conrad's Methode dargestellten Körper verseift, die Säure gereinigt und wieder ätherificirt. Langes Sieden dieser Verbindungen ist schädlich, man fractionirt sie daher am besten unter vermindertem Drucke.

Methylmalonsaures Aethyl: $CH(CH_3)\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$.

Um diese Verbindung zu erhalten, wurde Malonsäureäther wie gewöhnlich mit Natriumäthylat und Jodmethyl behandelt. Das Produkt wurde fractionirt und ergab: $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}02865$.

Die durch Verseifung daraus gewonnene Säure wurde aus Wasser umkrystallisirt, zwischen Tuch gut gepresst und dann ätherificirt.

So gereinigt siedete der Aether bei 198,5⁰—199,5⁰ corr. und hatte ein merklich geringeres specifisches Gewicht als das zuerst untersuchte Produkt:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}02132, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}01295.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 204, 129.

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	19,2°	0,8761	8,321
	19,2	0,8750	8,311
	19,2	0,8781	8,339
	16,3	0,8802	8,340
	16,3	0,8786	8,325
	16,3	0,8780	8,320
Mittel	17,7	0,8777	8,326

Dimethylmalonsaures Aethyl: $C(CH_3)_2\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5}{COOC_2H_5}$.

Diese Verbindung wurde nach der Conrad'schen Methode dargestellt, dann destillirt, verseift, und die Dimethylmalonsäure abgeschieden und gereinigt. Die Säure wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb, und dann ätherificirt. Der so gereinigte Aether siedete bei 196,2—196,7° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}00153,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}99356.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	10,5°	0,8925	9,274
	12,3	0,8912	9,275
	12,3	0,8910	9,273
	12,7	0,8929	9,295
	12,7	0,8882	9,246
	13,5	0,8906	9,276
	14,2	0,8925	9,301
	14,5	0,8890	9,267
	18,5	0,8847	9,251
	18,5	0,8850	9,255
	18,5	0,8836	9,238
Mittel	14,4	0,8892	9,268

Aethylmalonsaures Aethyl: $CH(C_2H_5)\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5}{COOC_2H_5}$.

Nach den Angaben von Conrad[1]) dargestellt, siedete dieser Aether bei 209,5°—211,5° und ergab: $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}01395$.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **204**, 134.

Die daraus durch Verseifen erhaltene Säure wurde in das Calciumsalz übergeführt, welches, trocken in Alkohol suspendirt, mittelst Salzsäure ätherificirt wurde. Das so erhaltene Produkt siedete bei 209,5°—210,5° corr. und die Dichte-Bestimmungen ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}01235,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}00441.$$

Magnetische Rotation des Aethylmalonsäureäthers:

	t	Sp. Rotation.	Mol Rotation.
	13,2°	0,9057	9,330
	13,5	0,9019	9,291
	13,8	0,9010	9,287
	14,1	0,8996	9,274
	14.1	0,8990	9,269
	14,1	0,9020	9,299
	14,1	0,9035	9,315
	16,5	0,8959	9,254
	16,5	0,8931	9,225
	16,5	0,8956	9,251
	17,0	0,8975	9,260
	17,4	0,8963	9,249
	17,6	8,8964	9,252
	18,0	0,8955	9,246
Mittel	15,5	0,8988	9,272

Diäthylmalonsaures Aethyl.

Dieser nach der Angabe Conrad's[1]) dargestellte Aether wurde unter vermindertem Drucke fractionirt. Der unter 330 Mm.bei 195°—198° übergehende Theil wurde nochmals unter gewöhnlichem Luftdrucke fractionirt, und die bei 230°—230,5° siedende Fraction zur Untersuchung verwendet. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}99167,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}98441.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

[1]) Ann. Chem. Pharm. **204**, 138.

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,6°	0,9280	11,251
	17,6	0,9178	11,127
	17,6	0,9232	11,193
	17,6	0,9235	11,196
	20,5	0,9226	11,210
	20,5	0,9232	11,216
	20,5	0,9205	11,184
Mittel	18,8	0,9227	11,197

Propylmalonsaures Aethyl.

Nach der Conrad'schen Methode dargestellt, siedete dieser Aether bei 221°—224° (uncorr.) und ergab: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,9955$. Er wurde durch Verseifen, Ueberführen der Säure in das Calciumsalz und Aetherificirung der daraus abgeschiedenen Säure gereinigt. Unter 330 Mm. Druck siedete der Haupttheil bei 193,5—194,5° (Faden im Dampf). Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0,99309,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0,98541.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	12,8°	0,9226	10,408
	12,8	0,9195	10,374
	12,8	0,9185	10,362
	13,5	0,9199	10,383
	13,5	0,9185	10.367
	13,5	0,9206	10,391
	13,5	0,9225	10,413
	18,0	0,9145	10,358
	18,0	0,9142	10,355
	18,0	0,9148	10,361
	19,4	0,9114	10,335
	24,5	0,9117	10,379
	25,0	0,9056	10,318
	25,0	0,9122	10,389
	25,5	0,9091	70,357
Mittel	18,1	0,9152	10,367

Isopropylmalonsaures Aethyl.

Diese aus Malonsäureäther, Natriumäthylat und Isopropyljodid dargestellte Substanz siedete bei 216,5°—217,5° corr. und ergab $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}99908$. Wie der vorige Körper gereinigt, destillirte dieser Aether unter einem Drucke von 330 Mm. bei 188°—188,5° (Faden im Dampf). Bestimmungen des specifischen Gewichts ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}99271,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}98521.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,3°	0,9265	10,485
	17,0	0,9245	10,467
	17,5	0,9236	10,461
	18,5	0,9252	10,486
	22,75	0,9193	10,454
	14,2	0,9292	10,498
	14,2	0,9285	10,490
	15,0	0,9340	10,517
	16,8	0,9257	10,479
Mittel	16,9	0,9267	10,482

Bernsteinsaures Aethyl.

Durch Sättigen eines Gemisches von Bernsteinsäure und Alkohol mit Salzsäure erhalten, siedete dieser Aether bei 216,5° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}04645,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}03832.$$

Magnetische Rotation des Bernsteinsäureäthers:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,5°	0,9043	8,376
	18,5	0,9041	8,373
	19,5	0,9022	8,363
	19,5	0,9026	8,366
	19,5	0,9075	8,412
	19,5	0,9013	8,355
	19,4	0,9062	8,400
	14,5	0,9084	8,388
	14,5	0,9081	8,385
	14,5	0,9080	8,384
Mittel	17,8	0.9053	8,380

Bernsteinsaures Methyl.

Analog dem Aethyläther dargestellt, siedete dieser Körper bei 195,25° corr. Der Schmelzpunkt liegt nach den Lehrbüchern bei 20°, ich fand ihn bei 18,5°; der Aether bleibt aber bei weit niederigerer Temperatur noch lange Zeit flüssig. Einmal blieb er 14 Tage unterhalb seines Schmelzpunktes flüssig, bei 15°. Die Einführung des Thermometers verursachte sehr bald Erstarren zu einer schönen Krystallmasse. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}12611,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}11718.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,0°	0,8590	6,202
	18,0	0,8666	6,257
	18,0	0,8609	6,216
	18,5	0,8641	6,242
	18,5	0,8643	6,243
Mittel	18,3	0,8640	6,232

Brenzweinsaures Aethyl.

Dieser, dem vorigen ähnlich dargestellte Aether siedete bei 217,5°—218,5° corr. und hatte das specifische Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}01885,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}01126.$$

Magnetische Rotation des Brenzweinsäureäthers:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,5°	0,9084	9,336
	18,5	0,9079	9,332
	18,5	0,9076	9,328
	17,9	0,9130	9,380
	17,0	0,9087	9,329
	17,5	0,9069	9,316
	14,0	0,9175	9,398
	17,5	0,9118	9,364
	17,8	0,9083	9,330
	16,0	0,9115	9,350
	17,5	0,9118	9,364
	18,0	0,9085	9,334
Mittel	17,4	0,9102	9,347

Acetylbernsteinsaures Aethyl.

Das zur Untersuchung dienende Präparat wurde mir von Dr. Thorne überlassen; es war durch Wechselwirkung von Monochloressigäther und Natracetessigäther dargestellt und siedete bei 239°—240° (Faden im Dampf) unter 300 Mm. Druck. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}08809,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}08049.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	21,5°	0,9389	10,402
	21,5	0,9297	10,300
	23,5	0,9324	10,337
	23,5	0,9327	10,341
	23,5	0,9324	10,337
Mittel	22,7	0,9332	10,343

Korksaures Aethyl.

Die zur Darstellung desselben angewandte Säure (von Schuchardt bezogen) wurde mittelst Alkohol und Salzsäure ätherificirt; das Produkt siedete unter gewöhnlichem Luftdrucke bei 282°—286°. Wegen theilweiser Zersetzung wurde es unter vermindertem Drucke fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 251°—253° (Faden im Dampf) unter 320 Mm. Druck. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}98519,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}97826.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,5°	0,9591	12,461
	17,5	0,9562	12,425
	17,5	0,9594	12,465
	11,0	0,9647	12,478
	11,0	0,9655	12,488
	11,6	0,9622	12,450
	11,6	0,9650	12,458
Mittel	14,0	0,9617	12,461

Sebacinsaures Aethyl.

Die Sebacinsäure (von Kahlbaum bezogen) wurde wie die Korksäure ätherificirt. Das angewandte Präparat siedete bei 307⁰—308⁰ corr. und hatte das specifische Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}96824,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}96049.$$

Das Messen der magnetischen Rotation dieser Substanz liess sich wegen Wärmeströmungen sehr schwierig ausführen.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	10,7⁰	0,9790	14.444
	11,3	0,9826	14,505
	11,3	0,9807	14,477
	14,1	0,9793	14,488
	14,5	0,9806	14,511
	14,6	0,9806	14,512
	14,6	0,9811	14,520
	15,2	0,9789	14,495
	15,5	0,9787	14,495
	15,5	0,9793	14,504
	15,5	0,9807	14,524
	15,0	0,9777	14,474
Mittel	14,0	0,9799	14,496

Bernsteinsaures Isobutyl.

Ein Gemisch von Isobutylalkohol und Bernsteinsäure wurde mit Salzsäure gesättigt und einige Zeit stehen gelassen. Da ein Theil der Säure unverändert blieb, so wurde das Gemisch täglich ein oder zwei Mal erwärmt, und durch öftere Wiederholung dieses Processes die Säure vollständig ätherificirt. Nach Zusatz von Wasser wurde die ölige Schicht mit kohlensaurem Natron gewaschen, getrocknet und destillirt. Nach dem Fractioniren siedete der Aether bei 264,75⁰—265,75⁰ corr.

Spec. Gewicht desselben: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}97374,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}96670.$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,0°	0,9706	12,718
	13,8	0,9661	12,667
	13,8	0,9691	12,706
	14,8	0,9664	12,680
	14,8	0,9698	12,724
	14,8	0,9702	12,730
	15,7	0,9673	12,700
	15,7	0,9696	12,732
Mittel	14,5	0,9686	12,707

Alkylen-Bromide.

Methylenbromid.

Die Darstellung dieses Körpers wurde zuerst durch Erhitzen eines Gemisches von Methyljodid und Brom auf 230° versucht, jedoch war es unmöglich, das Methylenbromid auf diese Weise genügend rein zu erhalten. Die ursprüngliche Methode Butlerow's: Behandeln von unter Wasser befindlichem Methylenjodid mit Brom wurde daher angewandt. Die von Henry[1]) neuerdings veröffentlichten Vorschriften wurden eingehalten. Um alles Jod zu entfernen, wurde das Produkt nochmals mit wenig Brom behandelt, dann mit wasserfreiem kohlensaurem Kali getrocknet, und sorgfältig fractionirt, wozu ein langes Fractionsrohr diente. Das so erhaltene Präparat siedete bei 96,5°—98,5° (corr.) und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 2,49922,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 2,47849.$$

Da diese Zahlen von denen Henry's — bei 0°, 2,4930 (oder ca. $d\frac{15^0}{15^0} = 2,4417$) — stark abweichen, so wurde die Substanz nochmals fractionirt und über Phosphorsäureanhydrid destillirt. Der zwischen 96,5°—97,5° corr. siedende Antheil wurde zur Untersuchung angewandt und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 2,49850,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 2,47745.$$

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 30, 267.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,0°	2,1024	8,141
	16,5	2,1040	8,148
	17,0	2,1035	8,152
	18,0	2,1006	8,145
	14,5	2,0827	8,054
	14,5	2,0847	8,059
	14,5	2,0867	8,070
Mittel	15,9	2,0949	8,110

Aethylenbromid.

Das aus Alkohol und Schwefelsäure mittelst Brom auf bekannte Weise erhaltene Aethylenbromid wurde, um es noch weiter zu reinigen, sehr langsam abgekühlt, bis ungefähr die Hälfte erstarrt war, und sodann der krystallinische Theil gut abgepresst. Die Krystalle wurden dann geschmolzen, und die resultirende Flüssigkeit noch zweimal in obiger Weise behandelt. Die Krystalle schmolzen bei 8,2°—8,4°. Die Substanz wurde schliesslich mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Drei verschiedene Präparate wurden untersucht, zwei von eigner Darstellung, das dritte durch Reinigung des von Kahlbaum bezogenen Bromids erhalten. Die folgenden specifischen Gewichte wurden beobachtet:

	I	II	III
$d\frac{15^0}{15^0}$ =	2,16061	2,16681	2,17507.

Daraus erhellt, dass diese Präparate nicht identisch sind.

Beim Destilliren des krystallisirten Bromids ging anfangs eine sehr kleine Quantität Wasser über, die Temperatur stieg dann, und beinahe alles destillirte zwischen 130° und 131,5° über. Da das Bromid sich beim Kochen mit Phosphorsäureanhydrid nicht zersetzte, so wurde es davon abdestillirt. Die zwischen 130,5° und 131,5° siedende Fraction wurde besonders aufgefangen. Die Temperatur blieb dann bei 131,5° fast constant, und ca. ein Drittel des ursprünglichen Quantums ging bei dieser Temperatur über. Die Dichte-Bestimmungen der zwei Fractionen ergaben:

	I	II
	130,5°—131,5°	131,5°
$d\frac{15^0}{15^0}$ =	2,17334	2,18891.

Auffallend gross ist die Differenz der Dichte zweier so nahe liegender Fractionen. Fraction II wurde nochmals über Phosphorsäureanhydrid destillirt; nur wenig kam unterhalb 131,5° über; der Rest siedete zwischen 131,5°—131,75° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 2{,}18934,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 2{,}17271.$$

Die aus Kahlbaum's Präparat erhaltenen Krystalle wurden ebenfalls mit Phosphorsäureanhydrid fractionirt. Der grösste Theil destillirte bei 131,3°—131,5° und hatte das specifische Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 2{,}18802$.

Die zwei letzten Fractionen wurden dann gemischt und ohne Zusatz von Phosphorsäureanhydrid fractionirt. Der Siedepunkt stieg bald auf 131,5° und der Haupttheil ging zwischen 131,5° und 131,6° über. Die Bestimmungen dieses Produktes ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 2{,}18859,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 2{,}17197.$$

Das Mittel aus den specifischen Gewichten der drei letzten Fractionen wird sehr nahe die wahre Dichte des Aethylenbromids sein:

I . . .	$d\frac{15^0}{15^0}$ =	2,18891
II . . .	„	2,18934
III . . .	„	2,18859
Mittel	„	2,18895

Diese Dichte (2,19844 bei 10°) liegt der von Reboul gefundenen (2,198 bei 10°) sehr nahe, aber höher als die von Thorpe ermittelte.

Die das Aethylenbromid verunreinigenden Produkte wurden nicht untersucht.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation des Aethylenbromids erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	12,0°	2,0325	9,678
	12,0	2,0291	9,662
	18,0	2,0257	9,686
	18,0	2,0336	9,727
	13,1	2,0396	9,719
	13,1	2,0376	9,709
	13,1	2,0304	9,676
	17,2	2,0319	9,717
	17,5	2,0298	9,707
	17,8	2,0314	9,715
Mittel	15,2	2,0322	9,700

Aethylidenbromid — Methylmethylenbromid.

Dieser Körper wurde durch die Einwirkung von PCl_3Br_2 auf Paraldehyd erhalten. Da bei Zusatz des Paraldehyds zum Trichlorobromid eine sehr energische Einwirkung entsteht, so müssen kleine Portionen desselben zugegeben werden. Das Gemisch wurde allmählig mit Wasser versetzt und geschüttelt, um das entstandene Oxychlorid zu zersetzen. Das die Augen reizende Oel wurde mit Wasserdampf destillirt, das Oel vom Wasser getrennt, getrocknet und wiederholt destillirt. Nahezu rein, wurde es mit Phosphorsäureanhydrid geschüttelt, davon abfiltrirt und wieder fractionirt. Das zur Untersuchung angewandte Präparat siedete bei 108°—110° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 2{,}10294,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 2{,}08540.$$

Sowohl der Siedepunkt wie die Dichte ist niedriger als die Werthe Tawildarow's[1]), welcher den Siedepunkt = 115°, das specifische Gewicht = 2,129 bei 10° fand.

Den in grosser Zahl gemachten Bestimmungen der magnetischen Rotation dieses Körpers haftet ein Fehler an, welcher noch nicht eliminirt werden konnte. Die erhaltenen Zahlen variiren zwischen 9,1 und 9,2. Die Zahl 9,1 ist als die wahrscheinlichste anzunehmen.

Propylenbromid — Methyläthylenbromid.

Durch Einleiten von aus Thymol mit Phosphorsäureanhydrid erhaltenem Propylen in unter Wasser befindliches

[1]) Ann. Chem. Pharm. **176**, 12.

Brom dargestellt, wurde das Bromid durch Fractioniren und Destillation über Phosphorsäureanhydrid gereinigt; es siedete bei 142°—142,3° (corr.) und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1,94474,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 1,93030.$$

Da möglicher Weise die Destillation über Phosphorsäureanhydrid schädlich war, so wurde das Bromid nochmals unter 330° Mm. für sich fractionirt, und siedete unter diesem Drucke bei 121,8°—122,5° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1,94426,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 1,93004.$$

Nach Linnemann ist $d\frac{15^0}{15^0} = 1,9492$.

Magnetische Rotation des Propylenbromids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,0°	1,8779	10,823
	13,0	1,8778	10,823
	17,1	1,8727	10,826
	17,2	1,8689	10,802
	15,0	1,8756	10,827
Mittel	15,1	1,8746	10,820

Bromacetol — Dimethylmethylenbromid.

Diese Verbindung wurde nach Reboul[1]), dargestellt. Leider war die erhaltene Menge derselben sehr klein, sie siedete bei 114°—116° und hatte folgende spec. Gewichte:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1,84761,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 1,83140.$$

Bestimmungen der magnetischen Rotation, die wegen Mangels an Substanz, in einem nur 35 Mm. langem Rohre ausgeführt werden mussten, ergaben:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	20,8°	1,6664	10,176
	20,0	1,6627	10,145
	20,5	1,6565	10,110
	21,5	1,6561	10,117
Mittel	20,7	1,6604	10,137

1) Ann. Chim. Phys. [5] 14, 479.

Trimethylenbromid.

Von dieser durch fractionirte Destillation gereinigten Substanz wurde der unter 743 Mm. Druck bei 165,5°—167° corr. siedende Antheil zur Untersuchung angewandt. Nochmals unter 350 Mm. Druck fractionirt, siedete dieselbe bei 135,5°—136,5° (Faden im Dampf).

Specif. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}98236$, $d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}96836$.

Magnetische Rotation des Trimethylenbromids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	19,0°	1,8191	10,303
	19,5	1,8201	10,336
	19,0	1,8210	10,338
	21,0	1,8180	10,336
	23,5	1,8200	10,366
	24,0	1,8070	10,299
	24,0	1,8220	10,383
	13,2	1,8300	10,346
	13,2	1,8325	10,361
Mittel	19,6	1,8211	10,341

Isobutylenbromid — Dimethyläthylenbromid.

Von Kahlbaum bezogen, wurde dieser Körper mehrere Male fractionirt, und der zwischen 147° und 150° übergehende Antheil zur Untersuchung verwendet.

Specif. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}74343$, $d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}73083$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,5°	1,7163	11,826
	16,5	1,7214	11,861
	16,5	1,7199	11,851
	12,6	1,7363	11,932
	12,6	1,7375	11,940
	12,6	1,7360	11,930
Mittel	14,5	1,7279	11,890

Das Isobutylenbromid erleidet bei der Destillation geringe Zersetzung. Nach Ausführung der obigen Bestimmungen wurde es nochmals unter 313 Mm. Druck fractionirt

und siedete dann bei 118°—120°. Die Dichte war hierdurch erheblich verändert und betrug:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1,75586,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1,74294.$$

Diese specifischen Gewichte durften bei der Berechnung obiger Resultate nicht angewandt werden, weil das veränderte Produkt natürlicherweise andere Ablesungen geben würde, jedoch darf man annehmen, dass die oben angegebene molekulare Rotation nicht weit von der wahren abweicht.

Die letzte Dichte reiht sich in die aus den specifischen Gewichten der anderen Glieder dieser Reihe abgeleitete Curve am besten ein.

Isoamylenbromid — Trimethyläthylenbromid.

Zur Bereitung dieses Körpers diente das zwischen 36° und 39° siedende Amylen, welches in einer Kältemischung langsam mit Brom in Berührung gebracht wurde. Das Rohprodukt wurde erst mit verdünntem Alkali dann mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem kohlensaurem Kali getrocknet. Unter vermindertem Drucke fractionirt, hatte es folgende Dichte:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1,64000,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1,62921.$$

Nochmals unter 215 Mm. Druck fractionirt, siedete es bei 126°—127,5° und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1,63699,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1,62595.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	10,4°	1,6628	12,941
	11,2	1,6634	12,952
	12,5	1,6602	12,938
	12,5	1,6624	12,955
	12,5	1,6618	12,950
	13,2	1,6581	12,928
	13,2	1,6653	12,983
	13,8	1,6598	12,945
	14,4	1,6578	12,943
Mittel	12,6	1,6613	12,947

Alkylen-Chloride.

Methylenchlorid.

Das durch Einwirkung von Chlor auf Methylchlorid dargestellte[1]), über Phosphorsäureanhydrid destillirte Methylenchlorid ging hauptsächlich bei 40° über. Ein zweites, von Kahlbaum bezogenes Präparat siedete, ebenfalls über Phosphorsäureanhydrid fractionirt, fast constant bei 40°.

Specif. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}33771$, $d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}32197$.

Die von Thorpe[2]) für diese Substanz angegebene Dichte ist bedeutend höher, als die von mir erhaltene. Aber aus dem von ihm gefundene Siedepunkt und seinem Bereitungsverfahren geht hervor, dass sein Produkt von Chloroform nicht vollständig befreit worden war.

Magnetische Rotation des Methylenchlorids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	11,0°	1,2171	4,276
	11,0	1,2253	4,306
	11,0	1,2224	4,296
	11,0	1,2261	4,309
	11,0	1,2276	4,314
	11,0	1,2251	4,305
	11,0	1,2321	4,329
	11,8	1,2297	4,325
	11,8	1,2206	4,292
	11,8	1,2237	4,305
	11,8	1,2187	4,287
	14,0	1,2248	4,345
	14,0	1,2255	4,348
	14,0	1,2243	4,347
Mittel	11,9	1,2246	4,313

Aethylenchlorid.

Das über Phosphorsäureanhydrid destillirte und fractionirte Präparat siedete constant bei 83,7° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}25991,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}24800.$$

---

[1]) Chem. Soc. Journ. 22, 260.

[2]) Das. 37, 195.

Thorpe giebt den Siedepunkt bei 83,5°, die auf 15° umgerechnete Dichte zu 1,25984 an.

Magnetische Rotation des Aethylenchlorids.

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,25°	1,2576	5,496
	16,25	1,2576	5,496
	16,25	1,2576	5,496
	13,6	1,2568	5,476
	13,6	1,2559	5,471
	13,6	1,2562	5,473
Mittel	14,4	1,2569	5,485

Aethylidenchlorid — Methylmethylenchlorid.

Dieser aus Paraldehyd dargestellte Körper wurde über Phosphorsäureanhydrid destillirt und fractionirt; er siedete bei 57°—57,5° und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}18450,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}17120.$$

Thorpe's Dichte auf $d\frac{15^0}{15^0}$ umgerechnet, beträgt 1,18161.

Magnetische Rotation des Aethylidenchlorids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,5°	1,1509	5,352
	16,5	1,1505	5,351
	12,5	1,1505	5,318
	13,0	1,1525	5,329
	13,5	1,1513	5,327
Mittel	14,4	1.1511	4,335

Chloracetol — Dimethylmethylenchlorid.

Diese durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf reines Aceton bereitete Verbindung siedete nach mehrmaligem Fractioniren bei 68,5°—69,5° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}09620,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}08430.$$

Ueber Phosphorsäureanhydrid destillirt, siedete sie zwischen 69,7° und 71,2°.

Specifisches Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}09657,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}08476.$

Diese Zahlen weichen von denen Linnemann's bedeutend ab: er fand 1,0827 bei 16°.

Magnetische Rotation des Chloracetols:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,5°	1,1057	6,348
	17,5	1,1066	6,354
	17,5	1,1079	6,360
	17,5	1,1072	6,357
	16,0	1,1094	6,358
	13,5	1,1037	6,308
	14,6	1,1051	6,324
Mittel	16,3	1,1065	6,344

Trichloride.

Chloroform.

Durch fractionirte Destillation über Phosphorsäureanhydrid gereinigt, siedete das Chloroform constant bei 62° corr. Die Bestimmungen des specif. Gewichts ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}50027,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}48432.$$

Thorpe fand $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}49966$.

Obiges Präparat, nochmals über Phosphorsäureanhydrid fractionirt, ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}50085,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}48492.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,5°	1,2647	5,587
	14,0	1,2610	5,574
	14,5	1,2552	5,551
	15,0	1,2599	5,574
	15,0	1,2601	5,575
	16,8	1,2510	5,546
	16,8	1,2468	5,540
	16,8	1,2466	5,526
Mittel	15,3	1,2557	5,559

Methylchloroform.

Von Kahlbaum bezogen und durch fractionirte Destillation über Phosphorsäureanhydrid gereinigt, siedete dasselbe bei 75,3°—76,3° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}32466,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}31144.$$

Magnetische Rotation des Methylchloroforms:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	14,0°	1,2000	6,712
	14,0	1,2028	6,728
	14,0	1,2028	6,728
	20,8	1,2007	6,762
	21,2	1,1970	6,743
	21,6	1,2007	6,767
Mittel	16,7	1,2007	6,740

Vinyltrichlorid — Monochloräthylenchlorid.

In gleicher Weise wie die vorige gereinigt, siedete die Substanz bei 114,8°—115,3°. Bestimmungen des specifischen Gewichtes ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}45527,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}44303.$$

Magnetische Rotation des Vinyltrichlorids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,0°	1,3326	6,779
	13,0	1,3390	6,796
	14,0	1,3346	6,795
	19,5	1,3307	6,807
	20,0	1,3296	6,804
	20,5	1,3261	6,789
Mittel	16,7	1,3321	6,796

Allyltrichlorid — Trichlorhydrin — Chlorotrimethylenchlorid.

Diese Substanz wurde durch Einleitung von Chlor in Allyljodid dargestellt. Das mit Wasser, wie auch mit wenig Alkali gewaschene und über kohlensaurem Kali getrocknete Produkt wurde dann fractionirt, und das bei 156° —157° siedende Präparat zur Untersuchung verwendet. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}39805,\ d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}38753.$$

Dieses Präparat wurde nochmals über Phosphorsäureanhydrid fractionirt, und siedete dann bei 157°—158° corr. Sein specifisches Gewicht betrug:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1,39836, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1,38783.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	25,5°	1,3345	7,882
	25,5	1,3365	7,895
	25,5	1.3375	7,899
	15,5	1,3485	9,905
	16,0	1,3478	7,904
Mittel	21,6	1,3410	7,897

Carbontetrachlorid — Vierfach-Chlorkohlenstoff.

Ueber Phosphorsäureanhydrid fractionirt, siedete diese Verbindung bei 76,9° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1,60500, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1,58873.$$

Thorpe's Bestimmungen ergeben $d\frac{15^0}{15^0} = 1,60397$.

Magnetische Rotation des Chlorids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	26,5°	1,2198	6,585
	27,5	1,2067	6,520
	23,5	1,2271	6,609
	23,5	1,2288	6,618
	24,5	1,2205	6,578
Mittel	25,1	1,2206	6,582

Tribromide.

Bromoform.

Da bei der Destillation dieses Körpers partielle Zersetzung zu beobachten war, so wurde er während des Winters durch fractionirte Krystallisation gereinigt. Die krystallinische Masse wurde sodann zerstossen, zwischen porösen Platten abgepresst, nochmals zerstossen und einige Stunden der Luft ausgesetzt. So gereinigt, war das Bromoform dem Naphthalin ähnlich und vollkommen farblos. Die Krystalle schmolzen bei 7,8°. Sie wurden dann geschmolzen, mit Phosphorsäureanhydrid behandet und unter vermindertem Luftdrucke destillirt. Unter 330 Mm. Druck siedete das

Bromoform bei 120,3° corr., färbte sich aber schwach gelb. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 2,90246,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 2,88253.$$

Da augenscheinlich eine geringe Zersetzung stattgefunden hatte, so wurde das Präparat nochmals abgekühlt, bis ungefähr zwei Drittel erstarrt war; die abgepresste, dann geschmolzene Masse hatte folgende specif. Gewichte:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 2,90450,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 2,88421.$$

Daraus ergiebt sich, dass dieser Körper selbst bei der Destillation unter vermindertem Drucke eine geringe Zersetzung erleidet. Dass er bei der unter dem gewöhnlichen Luftdruck ausgeführten Destillation bedeutende Zersetzung erfährt, wird aus den von von Thorpe[1]) erhaltenen Resultaten ersichtlich; denn derselbe erhielt für sein durch fractionirte Destillation gereinigtes Präparat, welches bei 2.5 schmolz, folgende Zahlen:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 2,79683,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 2,78275.$$

Magnetische Rotation des Bromoforms:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	15,6°	2,3980	11,616
	15,6	2,3998	11,626
	16,5	2,4023	11,644
	18,4	2,3935	11,616
	18,9	2,3980	11,642
	19,5	2,3918	11,617
	20,5	2,3911	11,611
Mittel	17,9	2,3964	11,626

Vinyltribromid — Bromäthylenbromid.

Dieser durch Einwirkung von Brom auf Vinylbromid erhaltene Körper siedete bei 188,5°—189,5° corr.

Die von Anschütz[2]) angegebene Dichte desselben wurde der Berechnung der Resultate zu Grunde gelegt:

[1]) Chem. Soc. Journ. **37**, 141.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **221**, 183.

$$d\frac{17,5^0}{17,5^0} = 2,62027, \quad d\frac{21,5^0}{21,5^0} = 2,61418.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	12,0°	2,2902	12,924
	12,0	2,2844	12,891
	12,0	2,2799	12,860
	11,4	2,2878	12,906
	11,4	2,2862	12,897
	11,4	2,2886	12,910
	11,4	2,2854	12,893
Mittel	11,7	2,2861	12,897

Allyltribromid — Tribromhydrin.

Von Kahlbaum bezogen, wurde diese Verbindung während des Winters durch Erstarrenlassen und Abpressen der krystallinischen Masse gereinigt. Letztere wurde geschmolzen, mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und filtrirt. Specifisches Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 2,41344, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 2,39856.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,0°	2,1837	14,108
	13,0	2,1768	14,064
	13,0	2,1778	14,070
	22,75	2,1618	14,050
	23,25	2,1603	14,046
Mittel	17,0	2,1721	14,068

Bromäthylenchlorid.

Zur Gewinnung desselben wurde Vinylbromid in Chloroform, durch welches ein Chlorstrom ging, langsam einfliessen gelassen. So bereitet, siedete dieser mehrere Mal fractionirte Körper bei 139°—140°. Specifisches Gewicht desselben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1,86850, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1,85420.$$

Magnetische Rotation des Bromäthylenchlorids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	21,6°	2,0572	11,101
	21,6	2,0562	10,995
	21,6	2,0548	10,988
Mittel	21,6	2,0561	10,995

Ungesättigte Verbindungen.

Allylalkohol.

Mittelst wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer, sowie mit Kalk getrocknet, siedete der Allylalkohol bei 96,8° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}85778,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}85067.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	23,0°	1,2282	4,645
	24,0	1,2275	4,646
	13,0	1,2499	4,690
	13,0	1,2496	4,688
	13,0	1,2525	4,699
	17,9	1,2463	4,693
	17,9	1,2451	4,688
	17,7	1,2448	4,686
	21,5	1,2424	4,692
	21,5	1,2430	4,695
Mittel	18,3	1,2229	4,682

α-Crotonsaures Aethyl.

Die zur Bereitung dieses Aethers benutzte Säure (von Kahlbaum bezogen) war die α-Säure und schmolz bei 72°: sie wurde mittelst Alkohol und Salzsäure ätherificirt. Der Aether siedete bei 138°—140° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}92650,\ d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}91846.$$

Magnetische Rotation des Crotonsäureäthers:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	22,5°	1,0998	7,567
	23,5	1,1034	7,601
	24,0	1,1030	7,599
	25,5	1,1052	7,624
	25,0	1,1009	7,591
	25,0	1,0980	7,571
	25,5	1,0970	7,568
Mittel	24,4	1,1010	7,589

Oelsaures Aethyl.

Die zur Darstellung desselben verwendete Säure (von Kahlbaum bezogen) wurde mittelst Alkohol und Salzsäure ätherificirt. Das mit Wasser gewaschene, in Aether gelöste und über wasserfreiem kohlensaurem Kali getrocknete Produkt wurde, nach Abdestilliren des Aethers, mehrere Male unter vermindertem Drucke fractionirt. Das zur Untersuchung verwendete Präparat siedete bei 306°—308° (nur die Hälfte des Fadens im Dampf) unter 307 Mm. Druck. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}87589,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}87041.$$

Unter gleichem Drucke und mit dem Thermometer in der gleichen Stellung wurde das Oel nochmals destillirt. Der Hauptheil siedete dann bei 304,75°—307,25° und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}87525,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}86991.$$

Der sehr geringe Unterschied zwischen den specifischen Gewichten zeigt, dass das Produkt rein genug war.

Magnetische Rotation des Oelsäureäthers:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,8°	1,1162	21,950
	13,7	1,1135	21,886
	14,4	1,1149	21,931
	14,6	1,1187	21,910
	17,8	1,1103	21,888
	17,8	1,1103	21,888
Mittel	15,0	1,1148	21,909

Allylmalonsaures Aethyl.

Nach der Methode Conrad's dargestellt, siedete derselbe bei 222°—223° corr. Daraus wurde dann die Säure

gewonnen, vermittelst des Calciumsalzes gereinigt, die freie Säure umkrystallisirt und dann wieder in ihren Aether übergeführt. So erhalten, siedete letzterer unter 330 Mm. Druck bei 193,5°—195,5° (Faden im Dampf).

Specif. Gewicht desselben: $d\frac{15^0}{15^0} = 1,01397$, $d\frac{25^0}{25^0} = 1,00620$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	14,1°	1,0298	11,277
	14,1	1,0284	11,261
	14,1	1,0281	11,258
	13,0	1,0342	11,315
	13,6	1,0310	11,285
	13,6	1,0318	11,289
Mittel	13,7	1,0305	11,281

Diallylmalonsaures Aethyl.

Dieser Körper wurde nach Conrad's Methode dargestellt und unter vermindertem Drucke fractionirt: bei 225 Mm. Druck siedete er zwischen 201° und 204° (Faden im Dampf).

Specif. Gewicht desselben: $d\frac{15^0}{15^0} = 0,99997$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0,99301$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	22,0°	1,1237	15,052
	22,0	1,1170	14,966
	22,0	1,1178	14,977
Mittel	22,0	1,1195	14,998

Da das zu dieser Bestimmung verwendete Produkt in der oben beschriebenen Weise nicht gereinigt worden war, so wurde der Aether zu dem Zwecke mit alkoholischem Kali verseift, der nach Abdampfen des Alkohols bleibende Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure neutralisirt. Durch Zusatz von Chlorcalcium entstand eine Fällung von diallylmalonsaurem Calcium.[1]) Mit starker Salzsäure behan-

[1]) Die Angabe Conrad's, dass unter diesen Bedingungen das diallylmalonsaure Calcium nicht gefällt wird, beruht darauf, dass die von ihm angewandten Lösungen nicht concentrirt genug waren.

delt, lieferte letzteres einen krystallinischen Brei der Diallylmalonsäure, welche aus wenig siedendem Wasser in schönen, langen, dicken Prismen krystallisirte. Die Säure ist in kaltem Wasser nur mässig löslich und schmilzt bei 134°.

Zur Aetherificirung der Säure wurde sie in Alkohol gelöst, mit Salzsäure gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Auf diese Weise gelang es nicht, den gesuchten Aether darzustellen, denn das entstandene Oel wurde von Sodalösung aufgenommen; wahrscheinlich hat sich der saure Aether gebildet.

Allylacetessigäther.

In der gewöhnlichen Weise aus Acetessigäther dargestellt, siedete derselbe bei 213°—214° corr. unter 720 Mm. Druck.

Specif. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}99272$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}98542$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	11,0°	1,0942	10,379
	11,0	1,0954	10,391
	13,2	1,0930	10,384
	15,3	1,0918	10,391
	15,5	1,0918	10,391
	15,5	1,0922	10,395
	15,8	1,0867	10,345
Mittel	13,9	1,0922	10,382

Ungesättigte Halogen-Verbindungen.

Bromäthylen — Vinylbromid.

In der gewöhnlichen Weise durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aethylenbromid dargestellt, nach dem Waschen getrocknet, und über Phosphorsäureanhydrid fractionirt, siedete das Bromäthylen bei 16° corr. Die folgende Bestimmung des specif. Gewichts wurde mit einem frisch destillirtem Präparat ausgeführt, weil der Körper sich sehr bald polymerisirt.

$$d\frac{9{,}6^0}{9{,}6^0} = 1{,}52504.$$

Andere Bestimmungen waren schon früher in einem gewöhnlichen Sprengel'schen Rohre gemacht worden und

hatten ein wenig niedrigere Resultate ergeben, wahrscheinlich in Folge eines Verlustes durch Verdampfen. Ich habe aber die aus diesen früheren Bestimmungen berechnete Veränderung der Dichte, nämlich 0,00227 für 1°, bei der Berechnnng der Resultate benutzt.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation von frisch destillirtem Bromäthylen erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	5,5°	1,6109	6,241
	5,5	1,6112	6,242
	5,5	1,6114	6,243
	8,5	1,5892	6,188
	11,0	1,5894	6,208
	11,0	1,5868	6,198
Mittel	7,8	1,5998	6,220

Chlorpropylen — Allylchlorid.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Allylalkohol mit Phosphortrichlorür erhitzt. Beim Erwärmen dieses Gemisches auf dem Wasserbade beginnt das Allylchlorid bald überzudestilliren.[1]) Das Produkt wurde gewaschen, getrocknet und über Phosphorsäureanhydrid destillirt; es siedete bei 45°—46° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}94366, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}93228.$$

Magnetische Rotation des Allylchlorids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	26,0°	1,3181	6,017
	26,0	1,3111	5,986
	26,0	1,3168	6,010
	17,6	1,3359	6,036
	18,4	1,3362	6,043
	14,3	1,3319	5,994
	14,3	1,3319	5,994
	14,3	1,3303	5,987
Mittel	19,6	1,3265	6,008

1) Das in der Retorte befindliche Gemisch wird undurchsichtig und färbt sich orange, nach kurzer Zeit scheidet sich ein feines, dem amorphen Phosphor ähnliches Pulver reichlich ab. Nach etwa einer halben Stunde erfolgt unter Gasentwickelung eine heftige Explosion. Dieses Verhalten ist ganz verschieden von dem, welches bei der gleichartigen Darstellung anderer Chloriden beobachtet wird, obwohl auch hier, bei höheren Temperaturen, Phosphorwasserstoff — wahrscheinlich durch die Zersetzung der phosphorigen Säure — gebildet wird.

Brompropylene: I. Methylvinylbromid $CH_3 . CH : CHBr$.

Nach der Vorschrift Reboul's[1]) dargestellt, siedete das Methylvinylbromid bei 59°—63° corr. Reboul giebt den Siedepunkt: 59,5°—60° an. Leider war die erhaltene Menge zu klein, um weiter gereinigt zu werden. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}42077,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}40527.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	27,5°	1,5254	7,318
	27,5	1,5217	7,299
	26,5	1,5221	7,293
	22,0	1,5290	7,289
	22,0	1,5286	7,289
	22,0	1,5253	7,272
	22,0	1,5325	7,307
Mittel	24,2	1,5264	7,295

II. Allylbromid: $CH_2 : CH . CH_2Br$.

Von Kahlbaum bezogen, wurde es über Phosphorsäureanhydrid fractionirt und siedete bei 70°—71° corr.

$$\text{Specif. Gewicht: } d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}42532,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}41057.$$

Magnetische Rotation des Allylbromids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,0°	1,7413	8,230
	17,5	1,7401	8,228
	18,2	1,7421	8,247
	18,3	1,7439	8,255
	19,0	1,7367	8,225
	19,0	1,7378	8,230
	18,0	1,7321	8,194
	18,8	1,7406	8,199
	18,8	1,7409	8,201
	13,8	1,7417	8,206
Mittel	16,8	1,7398	8,221

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **14**, 477.

Jodpropylen — Allyljodid: $CH_2:CH.CH_2J$.

Dieses Jodid wurde durch kurzes Schütteln mit Quecksilber gereinigt, über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und unter vermindertem Drucke fractionirt. Dasselbe ist eine blassgelbe Flüssigkeit, welche unter 330 Mm. Druck bei 70°—71,5° corr. siedete:

$$\text{Specif. Gewicht: } d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}82403, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}80776.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation eines frisch destillirten Präparates erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	19,5°	2,4901	12,793
	20,0	2,4874	12,785
	20,5	2,4859	12,783
	17,5	2,4956	12,799
	18,0	2,4933	12,792
	18,5	2,4894	12,778
Mittel	19,0	2,4903	12,788

Bemerkungen über die specifischen Gewichte und die specifischen magnetischen Rotationen der untersuchten Körper.

Ehe die molekularen Rotationen der untersuchten Substanzen besprochen werden, ist es von Interesse, die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Dichten und der specifischen Rotationen bei einer bestimmten Temperatur zu betrachten.

Die ausgedehntesten und für diesen Zweck passendsten Reihen von Verbindungen sind die der Fettsäuren und ihrer Aethyläther. In der beigegebenen Tafel V sind die in dem vorhergehenden Theile dieser Abhandlung angegebenen, aber für 20° umgerechneten Resultate graphisch dargestellt. Auf der Abscisse ist die Zahl der in der Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome angegebenen, während die Ordinaten eine Zahlenscala bilden, welche die Dichten und specifischen Rotationen der betreffenden Verbindungen umfasst.

Man erkennt, dass die Dichten, sowohl der Säuren wie

auch ihrer Aethyläther, regelmässige Curven bilden und dass die der Aether gekrümmter sind, als die der Säuren.

Sodann schien es von Interesse, zu prüfen, welche Curve einer Reihe entspricht, in welcher das Säureradical constant bleibt, das Alkyl aber variirt. Ein Vergleich wurde daher zwischen den folgenden Körpern gemacht:

Essigsaures Methyl,
" " Aethyl,
" " Propyl,
" " Octyl,
" " Cetyl.

Diese Körper bilden nicht genau die gleiche Curve wie die Aethyläther, sondern eine, welche diese schneidet und ein wenig gekrümmter ist.

Ein ähnlicher Vergleich, bei welchem Säure- und Alkohol-Radicale gleichartig variiren, wurde ebenfalls angestellt. Folgende Verbindungen wurden zu diesem Zwecke gewählt:

Ameisensaures Methyl,
Essigsaures Aethyl,
Propionsaures Propyl,
Oenanthylsaures Heptyl.

In diesem Falle ist die Curve etwas offener als die der Aethyläther.

Bei der Bestimmung der Dichte von Körpern der homologen Reihen wurde bemerkt, dass sich der Ausdehnungs-Coëfficient um so mehr verringerte, je höher das Molekulargewicht war; und dass diese Abnahme eine regelmässige war. Dies wird aus der auf Taf. V befindlichen kleinen Zeichnung ersichtlich. Diese zeigt der Aenderung-Coëfficient der Fettsäuren und ihrer Aether zwischen 15^0 und 25^0. Hieraus erkennt man, dass die zwei Curven nahezu parallel laufen. Die grösste Abweichung einer gefundenen Zahl von der ihr zugehörigen Curve beträgt nur 0,0003.

Aus dem Vorhergehenden scheint hervorzugehen, dass die Dichten von homologen Körpern in einer ganz bestimmten Weise aufeinander folgen und einer Regel gehorchen. Auch für die Ausdehnungscoëfficienten scheint dies zu gelten. Nach diesen Beobachtungen sollten solche

Bestimmungen mit möglichster Sorgfalt gemacht werden, besonders da sie vielleicht für die Entscheidung der Constitution der Verbindungen werthvoll werden können.

Mit den gegenwärtigen Bestimmungen der Dichten der normalen primären Alkohole kann keine Curve erhalten werden. Dies beruht wahrscheinlich auf ungenügender Reinheit der untersuchten Präparate, da viele dieser Alkohole sehr schwer in genügender Menge zu erhalten sind. Aber mit Aethyl-Alkohol anfangend und diesen mit Propyl-, Butyl- (Linnemann's Bestimmung) und Octyl-Alkohol vergleichend, kann man doch eine sie alle umfassende Curve entwerfen. Heptyl-Alkohol weicht auch nicht weit davon ab; und es ist kaum zu bezweifeln, dass dieser aus Oenanthol dargestellte Alkohol immer noch eine Verunreinigung enthält, da seine Dichte höher als die des Octyl-Alkohols ist, obwohl bei den Alkoholen die Dichte stets mit dem Molekulargewicht wächst.

Der Vergleich der specifischen Gewichte bei einer bestimmten Temperatur wird zuweilen für nutzlos gehalten; aber in einer Reihe homologer Verbindungen sind solche Dichten doch vergleichbar, weil zwischen jedem Glied der Reihe die gleiche Differenz der Zusammensetzung, annähernd die gleiche Differenz des Siedepunktes, und ein sich regelmässig ändernder Ausdehnungscoëfficient vorhanden sind. Auf der Tafel V sind einige, von Elsässer[1]) bei deren Siedepunkten bestimmte Dichten von Aethern graphisch dargestellt.

Diese Bemerkungen gelten auch für die specifischen Rotationen, welche, wie aus der Tafel ersichtlich, auch Curven — natürlicherweise in der entgegengesetzten Richtung — bilden. Ameisensäure aber fügt sich in die Curve nicht ein. und bei den Aethern sieht man, dass eine kleine Aenderung der Richtung zwischen Ameisensäureäthyl- und Essigsäureäthyläther statt findet.

Die Regelmässigkeit dieser Curven beweist, dass die bei der Bestimmung der magnetischen Rotation erhaltenen Zahlen. aus denen die specifischen Ratationen berechnet wurden, der Wahrheit sehr nahe kommen, oder mindestens unter einander harmoniren.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 218, 302.

Molekulare Rotation.

Normale Verbindungen.

In der kurzen Mittheilung[1]) die ich i. J. 1882 über diesen Gegenstand veröffentlichte, sprach ich, mich auf meine bis dahin erhaltenen Daten stützend, die Vermuthung aus, dass die molekulare magnetische Rotation eines Körpers in einer regelmässigen Weise mit der chemischen Zusammensetzung desselben variirt, und dass für jede Zunahme um CH_2 eine Vermehrung der molekularen Rotation von 1,0—1,2 stattfindet. Da die Reihen der Fettsäuren und ihrer Aether am umfassendsten sind, so sollen sie zuerst besprochen werden.

Bei der Prüfung der durch die sorgfältige Untersuchung dieser Reihen erhaltenen Zahlen war ich zu der Ueberzeugung gekommen, dass jene Differenz genau 1,0 beträgt und dass die kleinen Abweichungen den Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind. Bei der Bestimmung der Oenanthylsäure und ihrer Aether wurden aber Zahlen erhalten, welche sich mit dieser Annahme nicht vereinigen liessen. Da die Rotation dieser Verbindungen in Folge der leichten Bildung von Wärmeströmungen durch geringe Temperatur-Unterschiede schwer zu messen war, so lag der Gedanke nahe, diesen scheinbaren Widerspruch auf die durch diese Schwierigkeit verursachten Beobachtungsfehler, oder auf in den benutzten Präparaten enthaltene Verunreinigungen zurückzuführen. Die Substanzen wurden daher nochmals gereinigt und fractionirt. Da hierdurch die Resultate nicht geändert wurden, so nahm ich einige andere höhere Säuren und Aether zur Messung. Das Resultat war, dass der Werth für die Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 grösser als 1,0 ist. Aus einer sehr grossen Anzahl Bestimmungen ist derselbe zu 1,023 ermittelt worden.

Nach Bestimmung dieser Zahl kann man die molekulare Rotation irgend eines Gliedes einer homologen Reihe berechnen, wenn nur die Rotation eines Gliedes gut gemessen worden ist. Nehmen wir als Beispiel die Oenanthylsäure:

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 15, 1363.

Wenn wir 1,023 × 7 von deren molekularen Rotation wegnehmen, so erhalten wir einen Rest:

Mol. Rotation der Oenanthsäure	7,552
1,023 × 7	7,161
	0,391

Ich schlage vor, diese übrigbleibende Zahl die Reihen-Constante zu nennen und dieselbe mit *s* zu bezeichnen. So können wir folgende Formel für die Fettsäuren dieser Reihe (bei Propionsäure anfangend) aufstellen:

Mol. Rotation von $C_nH_{2n}O_2 = 0{,}391 + n(1{,}023)$.

Im Folgenden sind die gefundenen molekularen Rotation der Säuren der Fettreihe mit den berechneten verglichen:

	Gefunden	Berechnet
Propionsäure	3,462	3,462
Buttersäure	4,472	4,485
Isobuttersäure oder Dimethylessigsäure	4,479	4,485
Valeriansäure	5,513	5,508
Oenanthsäure	7,552	7,554
Caprylsäure	8,565	8,577
Nonylsäure	9,590	9,600

Für die Aether dieser Säuren ist $s = 0{,}337$; unten sind die gefundenen mit den berechneten Zahlen verglichen:

	Gefunden	Berechnet
Propionsaures Aethyl . .	5,452	5,452
Buttersaures „ . .	6,477	6,475
Dimethylessigsaures Aethyl	6,479	6,475
Capronsaures Aethyl . . .	8,509	8,521
Oenanthsaures Aethyl . .	9,541	9,544
Nonylsaures Aethyl . . .	11,571	11,590
Oenanthsaures Heptyl . .	14,655	14,659

Man erkennt hieraus, dass die gefundenen Zahlen sehr gut bei Annahme des Werthes 1,0231 für die Differenz CH_2 stimmen.

Ameisen- und Essigsäure und ihre Aether gehören nach ihren molekularen Rotationen den homologen Reihen nicht an.

Für die Aether der Essigsäure ist die Reihen-Constante 0,370; unten sind die gefundenen Zahlen mit den berechneten verglichen:

		Gefunden	Berechnet
Essigsaures	Aethyl . . .	4,462	4,462
„	Propyl . . .	5,487	5,485
„	Octyl	10,601	10,600
„	Cetyl	18,772	18,784

Um die erhaltenen Resultate verständlicher zu machen, sind sie graphisch dargestellt worden. In den Tafeln (VI u. VII) und Figuren geben die Abscissen die Anzahl der Kohlenstoffatome der Verbindungen, die Ordinaten die Decimalzahlen der molekularen Rotationen an. Die ganzen Zahlen sind weggelassen dadurch werden die Zahlen bis zur dritten Decimalstelle angezeigt; wollte man die ganzen Zahlen anführen, so würde man zehnmal grössere Figuren wie die beigegebenen brauchen. Um das Nachschlagen nach der Mittheilung selbst zu ersparen sei erwähnt, dass wenn man die molekulare Rotation irgend einer aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindung wissen will, es nur nöthig ist, die ihr entsprechenden Abscissen und Ordinaten zu addiren. Wenn die Rotationen höher sind, wie es bei den Halogen-Verbindungen der Fall ist, so werden die Zahlen in derselben Weise gefunden, nur muss die oben links an der Figur stehende Zahl noch hinzugefügt werden.

Aus Fig. 3 (Taf. VI), welche die Säuren und ihren Aether betrifft, sieht man, wie die molekulare Rotation von der Ameisensäure bis zur Essigsäure, und weiter, wenn schon in kleinerem Maassstabe, zur Propionsäure sinkt, die Linie wird dann gerade und aufsteigend. Dies trifft auch für die Aether zu, welche den Säuren fast parallel laufen: das Sinken vom ersten zum zweiten Glied ist aber etwa ein Viertel geringer, als bei den Säuren. Man erkennt ferner, dass die Acetate eine besondere Linie bilden, die in gleicher Richtung, aber nicht in gleichem Maassstabe von denen der anderen Aether abweicht, wie die Essigsäure von ihren Homologen.

Nachdem wir gefunden haben, dass bei den Fettsäuren und deren Aethern der Unterschied für CH_2 eine constante Grösse ist, und dass die molekularen Rotationen — wie aus den Zahlen ersichtlich — für alle normalen Aether von gleicher Zusammensetzung, welche Aethyl oder höhere

Radicale enthalten, die nämlichen sind, wird es von Interesse sein, zu erfahren, ob dies auch für andere Reihen gilt. Als Beispiel mögen die Paraffine dienen.

In dieser Reihe wurde Heptan aus Pinus sabiniana am sorfältigsten untersucht, da dieser Körper in Bezug auf Reinheit der sicherste war. Die Reihenconstante wurde aus den erhaltenen Zahlen zu 0,508 berechnet.

Folgendes ist ein Vergleich der gefundenen und berechneten Zahlen (siehe Fig. 2, Taf. VI):

	Gefunden	Berechnet
Pentan	5,638	5,623
Hexan	6,670	6,646
Heptan	7,669	7,669

Diese Resultate stimmen genügend nahe, wenn man die Schwierigkeit der Reindarstellung des Pentans und Hexans bedenkt; man darf wohl annehmen, dass auch diese Verbindungen derselben Regel folgen, wie die schon besprochenen Säuren und deren Aether.

Das Gleiche findet man auch bei der Reihe der mit Propylalkohol anfangenden normalen Alkohole. In diesem Falle ist die Reihen-Constante 0,699. Die folgenden Resultate wurden gefunden (siehe Fig. 1, Taf. VI):

	Gefunden	Berechnet
Propylalkohol	3,768	3,768
Heptylalkohol	7,850	7,860
Octylalkohol	8,880	8,883

Die Aldehyde (mit Propylaldehyd anfangend) scheinen auch derselben Gesetzmässigkeit zu folgen. (Siehe Fig. 2). Die Reihen-Constante beträgt 0,263:

	Gefunden	Berechnet
Propylaldehyd	3,332	3,332
Oenanthol	7,422	7,424

In der Bernsteinsäure-Reihe erhalten wir die folgenden Zahlen. (Siehe Fig. 7, Taf. VI). Die Reihen-Constante ist = 0,196:

	Gefunden	Berechnet
Aethyl-Succinat	8,380	8,380
„ Suberat	12,461	12,472
„ Sebat	14,496	14,518

Die einbasischen ungesättigten Säuren scheinen ebenfalls dieser Gesetzmässigkeit unterworfen zu sein. Nur zwei sind untersucht worden, aber diese liegen ziemlich weit aus einander, so dass die Resultate, zur Bestätigung des Werthes von CH_2 wichtig sind. Die Reihenconstante beträgt 1,451:

	Gefunden	Berechnet
Aethyl-Crotonat	7,589	7,589
„ Oleat	21,909	21,897

Die Chloride, Bromide und Jodide der normalen Alkyle geben auch ähnliche Resultate wenn man mit den Propyl-Verbindungen anfängt. Die Reihen-Constanten sind für die

Bromide	$s = 1,988$
Chloride	$s = 3,816$
Jodide	$s = 8,011$

Da die höheren Glieder dieser Reihen schwer rein zu erhalten sind, so stimmen die Zahlen nicht ganz so nahe mit einander überein, als in den früheren Fällen.

	Gefunden	Berechnet
Propyl-Chlorid	5,056	5,056
Octyl „	10,128	10,178
Propyl-Bromid	6,885	6,885
Octyl „	12,025	12,000
Propyl-Jodid	11,080	11,080
Octyl „	16,197	16,196

Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff durch Methyl in normalen homologen Verbindungen.

Isoparaffine.

Diese können als normale Paraffine, in welchen ein Atom Wasserstoff des Aethyls: $CH_2.CH_3$ durch Methyl ersetzt ist, angesehen werden. Z. B.:

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$	$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_3$
Butan	Methylbutan oder Isopentan
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_3$
Pentan	Methylpentan oder Isohexan.

Der Einfluss des Methyls auf die molekulare Rotation ist sehr auffallend; denn letztere wird dadurch bedeutend mehr erhöht, als durch die Einführung der CH_2-Gruppe, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich ist. Die Reihen-Constante der Isoparaffine ist 0,631. (Siehe Fig. 2):

Isopentan	5,750	0,112	Diff. für CH_2 1,019
Pentan	5,638		
Isohexan	6,769	0,099	
Hexan	6,670		

Demnach ist die der Zunahme von CH_2 zwischen den zwei Isoverbindungen entsprechende Differenz eigentlich mit der in den anderen Reihen gefundenen identisch.

Isoalkohole.

Die zwischen den normalen und Iso-Alkoholen gefundenen Differenzen sind folgende (siehe Fig. 1):

Isobutylalkohol	4,936	0,145	Diff. für CH_2 1,023
Butylalkohol, berechn.	4,791		
Isoamylalkohol (inaktiv)	5,959	0,145	
Amylalkohol (normal) berechn.	5,814		

Die Reihen-Constante ist für diese = 0,844. Die Zunahme der Rotation gegenüber den normalen Körpern ist hier etwas grösser, als bei den Isoparaffinen. Auch hier ist der zwischen den zwei Isoalkoholen beobachtete Unterschied für CH_2 genau derselbe, wie bei den anderen Reihen.

Isoamyläther, welcher zweimal Isoamyl enthält, zeigt, wie zu erwarten, ungefähr die doppelte Differenz wie der Alkohol:

Isoamyloxyd	11,168	$0,288 = 0,144 \times 2$
Normales Amyloxyd, berechn.	10,880	

Die für das normale Amyloxyd berechnete Zahl ergiebt sich aus der Annahme, dass die Reihen-Constante des normalen Amyloxyds in demselben Verhältnisse zu der des normalen Amylalkohols steht, als die des Aethyloxyds zu der des Aethylalkols. (Siehe Fig. 1).

Isosäuren und deren Aether.

Folgende Substanzen sind untersucht worden:

Isovaleriansäure	5,635	0,122
Normale Valeriansäure	5,513	
Aethyl-Isovalerat	7,615	0,117
„ -Valerat (normales) berechn.	7,498	
„ -Isopropylmalonat	10,482	0,115
„ -Propylmalonat (normales) .	10,367	
Isobutyl Acetat	6,623	0,115
Norm. Butyl Acetat (berechn.) . .	6,508	
Isobutyl Succinat	12,707	0,235 = 0,117 × 2
Norm. Butyl Succinat (berechn.) .	12,472	

(Siehe Fig. 3 und 7, Taf. VI).

Aldehyde.

Von den Aldehyden kann nur ein einziges Beispiel gegeben werden. (Siehe Fig. 2).

Isovaleraldehyd	5,487	0,111
Norm. Valeraldehyd (berechn.) . .	5,376	

Die mitgetheilten Resultate beweisen, dass die Zunahme der molekularen Rotation in Folge Eintritt eines Methyls und Bildung einer Isoverbindung grösser ist, als die durch die gewöhnliche Zunahme von CH_2 hervorgerufene, und zwar ist dieselbe durch folgende Zahlen ausdrückbar:

	Mittel	
Isoalkohole	0,144	
Iso-oxyde	0,144	
Isosäuren	0,113	Mittel = 0,112
Aether dieser	0,117	
Isoaldehyde	0,111	
Isoparaffine	0,105	

Bei den Isoalkoholen und Iso-oxyden ist diese Differenz offenbar grösser, als bei den anderen Verbindungen. Die geringen Unterschiede der bei den vier letzten Reihen gefundenen Zahlen rühren wahrscheinlich von Beobachtungsfehlern her, ihr Mittel: 0,112 ist vermuthlich auf alle anwendbar.

Die Vergleichung einer Isosäure (die Isobuttersäure), deren Aether und Aldehyde mit den entsprechenden Normalverbindungen, ist übergangen worden. Diese Verbindungen

ergaben Zahlen, die beinahe genau mit den entsprechenden normalen Verbindungen übereinstimmen. (Siehe Fig. 2 u. 3):

Isobuttersäure	4,479
Normale Buttersäure	4,472
Aethyl-Isobutyrat	6,479
Aethyl-Butyrat (normales)	6,477
Isobutaldehyd	4,321
Normales Butaldehyd (berechn.)	4,353

Im Betreff dieser Verbindungen müssen mehrere Punkte berücksichtigt werden, wie z. B. der Einfluss des Carboxyls auf die damit verbundenen Complexe, und die Frage, wo eine homologe Reihe eigentlich anfängt. Der zweite Punkt möge gleich besprochen werden. Nach den erhaltenen Zahlen scheint es, dass ein Körper, um das erste Glied einer homologen Reihe zu sein, den Complex CH_2 enthalten müsse, denn durch die Bildung weiterer solcher Gruppen entstehen die homologen Reihen. Propionsäure sollte demnach als erstes Glied der homologen Fettsäure-Reihe angesehen werden. Weder Ameisensäure noch Essigsäure enthalten den Complex CH_2 und bekanntlich besitzen sie Eigenschaften, die denen der anderen Fettsäuren gar nicht vergleichbar sind. Wie schon erwähnt, weist die magnetische Rotation dieser Verbindungen auf ähnliche Unterschiede hin.

In obigen drei Verbindungen haben wir Körper, welche den Complex CH_2 nichtenthalten und daher der eigentlichen homologen Reihe der Iso-Verbindungen nicht angehören. Sobald sie aber durch Einführung einer CH_2-Gruppe in die Valerian-Verbindungen übergeführt werden, verhalten sie sich wie wahre Iso-Körper. Die in Fig. 2 und 3, die Isobuttersäure- und Isovaleriansäure-Derivaten verbindenden, punktirten Linien sind bestimmt auf diese Thatsache aufmerksam zu machen.

Ersatz von Wasserstoff in normalen Körpern unter Bildung secundärer Verbindungen.

Der Ersatz findet in dem mit dem Hydroxyl oder anderen negativen Radicalen verbundenen Atomcomplexe statt, z. B.:

$CH_3 . (CH_2)_5 . CH_2OH$ — Heptylalkohol

$CH_3 . (CH_2)_5 . C(CH_3)H . OH$ — Methylheptylalkohol oder secundärer Octylalkohol

Der secundäre Octylalkohol ist die einzige Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Verbindung, welche ich in dieser Hinsicht untersucht habe. Die hierher gehörigen Halogen-Verbindungen werden später besprochen werden.

Secundärer Octylalkohol	9,004	0,124
Normaler Octylalkohol	8,880	

Diese Differenz weicht von der für Isoalkohole ermittelten nur um 0,023 ab; eine Abweichung, die leicht von Beobachtungsfehlern herrühren mag.

Isopropylalkohol ist auch eine secundäre Verbindung, wird aber, aus den oben angeführten Gründen, nicht als ein Glied einer homologen Reihe betrachtet. Die Rotation ist auffallend hoch.

Isopropylalkohol	4,019	0,251
Normaler Propylalkohol	3,768	

Nach den bisherigen Versuchen übt die Einführung des Methyls in primäre Verbindungen fast gleichen Einfluss aus, einerlei ob hierbei Iso- oder secundäre Verbindungen entstehen. (Siehe Fig. 1 und 3).

Ersatz des Wasserstoffs in Aldehyden durch Methyl unter Bildung von Ketonen.

Aceton und Methylpropylketon bilden zwei Fälle, welche untersucht worden sind. Da das Acetaldehyd, mit dem das Aceton zu vergleichen ist, kein wahres Homologes hat, so ist es nöthig, 1,023 zu dessen Rotation zu addiren, um die Zunahme des CH_2 in Rechnung zu bringen.

Aceton	3,514	0,106
Aethylaldehyd + 1,023 = ...	3,408	
Methylpropylketon	5,499	0,123
Valeraldehyd (berechn.)	5,376	

Man erkennt, dass das Methylpropylketon eigentlich dieselbe Rotation hat, wie das Isovaleraldehyd. In der That scheint es, dass diese Art der Einführung von Methyl die molekulare Rotation in demselben Maasse erhöht, wie bei der Ueberführung der normalen in die Iso-Aldehyde. (Siehe Fig. 2).

Ersatz des Wasserstoffs im Methylalkohol durch Methyl und Aethyl.

Durch Ersatz eines Atoms Wasserstoff im Methyl wird Methylalkohol in Aethylalkohol übergeführt, wobei sich die Rotation erhöht:

Aethylalkohol	2,780	0,117
Methylalkohol + 1,023	2,663	

Die Rotation des Aethylalkohols ist verhältnissmässig um etwa 0,035 höher als die seines Homologen.

Die Einführung eines zweiten Methyls verursacht die Bildung von secundärem oder Iso-Propylalkohol. Hier finden wir, wie schon erwähnt, eine auffallend grosse Zunahme der Rotation.

Isopropylalkohol (Dimethylcarbinol)	4,019	0,216
Aethylalkohol + 1,023	3,803	

Durch die Einführung eines dritten Methyls, Bildung des tertiären Butylalkohols, wird noch eine weitere Zunahme der Rotation hervorgerufen:

Tertiärer Butyalalkol (Trimethylcarbinol) .	5,122	0,080
Isopropylalkohol + 1,023	5,042	

Der Ersatz von Wasserstoff durch Aethyl kann nur an einem Beispiel erläutert werden. Der untersuchte Körper war Dimethyläthylcarbinol, welches als Aethylisopropylalkohol angesehen werden kann. Dieser Körper hat merkwürdiger Weise eine verhältnissmässig niederere Rotation, als der Isopropylalkohol selbst:

Tertiärer Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol)	5,987
Isopropylalkohol + (1,023 × 2)	6,065

Die Rotation ist fast identisch mit der des Isoamylalkohols, die 5,959 beträgt. Da der Isopropylalkohol eine abnorm hohe Rotation besitzt, so eignet er sich kaum zu Vergleichszwecken, besonders da Dimethylcarbin sich in anderen Verbindungen in einer normaleren Weise verhält. Bis wir aber bessere Auskunft im Betreff des Ersatzes von Wasserstoff in den Radicalen durch Aethyl besitzen, kann nur wenig aus diesem einzigen Falle gefolgert werden.

Alle diese Derivate des Methylalkohols stehen allein und sind hauptsächlich von Interesse, wenn sie unter einander verglichen werden. Sie bestätigen aber doch, was schon in

anderen Fällen beobachtet wurde, dass der Ersatz von Wasserstoff durch Methyl die molekulare Rotation erhöht. (Siehe Fig. 1).

Es giebt noch einen Fall des Ersatzes von Wasserstoff durch Methyl, der hier erwähnt werden mag, nämlich im Aethylenalkohol oder Glycol. Das Substitutionsprodukt ist Pinakon oder Tetramethylglycol

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C-OH$$
$$|$$
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C-OH$$

		Diff. für Ersatz durch $CH_3 \times 4$
Pinakon	7,245	0,210
Glycol (2,943) + (1,023 × 4) . . .	7,035	

Hier ist die Zunahme der Rotation bedeutend grösser als die für die Zusammensetzungsdifferenz gewöhnliche; dieser Ueberschuss ist doch bei weitem nicht viermal so gross, wie der beim Ersatz des einen Wasserstoffatoms in den gewöhnlichen Alkoholen. Aus der Untersuchung der Mono-, Di- und Trimethylderivate des Aethylenbromids erkennt man aber, dass der Einfluss dieses Ersatzes successiv kleiner wird; graphisch dargestellt, geben die Resultate eine gekrümmte Linie. Es ist wohl möglich, dass die Einführung des ersten Methyls in das Glycol mindestens beinahe eben so grossen Einfluss haben wird, wie es bei den einwerthigen Alkoholen der Fall ist.

Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs durch Methyl, Aethyl und andere normale Alkyle.

I. Aethyläther von Säuren.

Durch Ueberführung einer Säure in ihre Aether wird die magnetische Rotation erniedrigt.

Ameisensäure (1,671) + (1,023 × 2)	3,717	0,153
Ameisensaures Aethyl	3,564	
Essigsäure (2,525) + (1,023 × 2) . .	4,571	0,109
Essigsaures Aethyl	4,462	

Wenn wir die Säuren und Aether der homologen Säuren vergleichen, so erhalten wir für:

Propionsäure (3,462) + (1,023 × 2) .	5,508	0,056
Propionsaures Aethyl	5,452	

Diese letzte Zahl 0,056 scheint eine constante, zwischen den Reihen der Säuren und denen ihrer Aether bestehende Differenz zu sein.

II. Andere, die normalen Alkyle enthaltende Aether.

Obwohl das Aethyl wahrscheinlich nicht ein wahres Glied der homologen Reihe ist, so übt dasselbe doch auf die magnetische Rotation in der Mehrzahl der Fälle einen normalen Einfluss aus. Aethylalkohol, bei welchem der Einfluss circa 0,035 höher ist als er sein sollte, bildet die Hauptausnahme. Dies ist auch bei der Reihe der Fettsäureäther der Fall, so dass — aus einem Vergleich des Propylacetats mit dem Aethylacetat zu schliessen — mit Ausnahme der Methyläther, alle die normalen Alkyle enthaltenden Säureäther dieselbe Reihen-Constante zu haben scheinen, und daher ihre Rotation durch dieselbe Formel[1]) ausgedrückt werden kann. (Siehe Fig. 3).

III. Methyläther.

Der Ersatz vom Hydroxyl-Wasserstoff einer Säure durch Methyl verursacht eine weit grössere Abnahme der magnetischen Rotation, als die Substitution durch Aethyl.

Nochmals die Säuren, die keine Homologen besitzen, als Beispiele nehmend, haben wir:

Ameisensäure (1,671) + 1,023 . .	2,694	0,199
Ameisensaures Methyl	2,495	
Essigsäure (2,525) + 1,023	3,548	0,186
Essigsaures Methyl	3,362	

In Fig. 3 sind Linien für die Methyläther denen der Aethyläther parallel gezogen worden. Man wird aber bemerken, dass die für ameisensaures und essigsaures Methyl gefundenen Resultate mit diesen Linien nicht genau zusam-

[1]) Nachdem dieses geschrieben, sind Bestimmungen der magnetischen Rotation des Propylpropionats und Propylformiats ausgeführt und dieser Mittheilung hinzugefügt worden. Man bemerkt, dass diese Körper wirklich niedrigere Zahlen ergeben, als die entsprechenden Aethyläther. Es ist daher wahrscheinlich, dass die in Fig. 3 für Propyl- und höhere Alkyläther angegebene Linie etwa 0,02 bis 0,03 niedriger sein sollte, als die der Aethyläther.

menfallen. Der Unterschied ist so klein, dass er von den Beobachtungsfehlern herrühren mag. Da aber die Methyläther viel mehr als die Aethyläther von den Säuren abweichen, so ist es auch möglich, dass die zwei in Frage stehenden Aether sich den Aethyläthern doch nicht genau parallel verhalten.

Buttersäure (4,472) + 1,023 . . .	5,495	0,108
Buttersaures Methyl	5,387	

Diese Differenz würde ohne Zweifel auch für die anderen Methyläther der Fettsäuren gefunden werden. Die Reihen-Constante beträgt für dieselben 0,273.

Die weitere Betrachtung der Methylester muss im Zusammenhange mit den Aethylestern geschehen, weil sie sich auf die Ester der Oxalsäurereihe bezieht. Hier sind die Säuren selbst feste Körper und konnten daher nicht untersucht werden. Man wird bemerken, dass die Reihen-Constante der Methylester um 0,052 niedriger ist, als die der Aethylester.

Da die Säuren der Oxalsäurereihe zweiwerthig sind, so ist zu erwarten, dass der Ersatz der zwei Hydroxyl-Wasserstoffatome durch Alkyle eine circa zweifach so grosse Differenz der magnetischen Rotation hervorrufen werde, als bei den einwerthigen Säuren.

Folgende vergleichbare Verbindungen sind untersucht worden. (Siehe Fig. 7).

Malonsaures Aethyl	7,410	0,084
„ „ Methyl (5,280) + (1,023 × 2) .	7,326	
Bernsteinsaures Aethyl	8,380	0,103
„ „ Methyl (6,231) + (1,023 × 2)	8,277	
	Mittel	0,094 = 0,047 × 2

Hieraus folgt, dass die Einführung zweier Methyle an Stelle der Hydroxyl-Wasserstoffatome der zweiwerthigen Säuren in der That die magnetische Rotation fast zweimal so weit herabdrückt, als die Einführung des einen Methyls in den Fettsäuren. Wahrscheinlich ist die etwas niedrigere Zahl, die erhalten wurde, nicht zufällig, vielmehr wird das zweite Methyl einen etwas kleineren Einfluss ausüben, als das erste.

IV. Oxyde (Aether).

Der Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs der Alkohole durch Alkyle, scheint demselben Gesetz zu folgen, wie der bei den Säuren.

Aethylalkohol (2,780) + (1,023 × 2)	4,826	0,049
Aethyläther	4,777	

Diese Zahl weicht nur um 0,007 von der bei den Fettsäureäthern gefundenen Differenz ab. (Siehe Fig. 1).

Einfluss des Carboxyls auf die magnetische Rotation der Verbindungen.

Die Rotation dieses Complexes (COOH) ist offenbar gross, doch übt sie merkwürdigerweise einen verringernden Einfluss auf die magnetische Rotation mit ihr verbundener Alkyle aus. So sinkt — wenn man natürlich dem Unterschiede der Zusammensetzung Rechnung trägt — die Rotation der Ameisensäure um 0,169 in Folge des Ersatzes von deren Wasserstoffatom durch Methyl bei der Bildung der Essigsäure und nochmals um 0,086 durch die weitere Einführung von Methyl zur Bildung von Propionsäure. Der Einfluss ist kleiner, wenn der Wasserstoff des CO.OH durch Aethyl ersetzt wird, die Differenz zwischen der Rotation des Ameisensäureäthers und der des Essigsäureäthers beträgt nur 0,125; die weitere Abnahme für Propionsäureäther nur 0,033. (Siehe Fig. 3).

Die molekulare Rotation des Oxalsäureäthers lässt erkennen, dass die Differenzen hier etwa zweimal so gross sind als bei den einbasischen Säuren. Zwischen Aethyloxalat und Aethylmalonat beobachtet man z. B. eine Abnahme der Reihen-Constante von 0,269, welche der doppelten, zwischen Aethylformiat und Aethylacetat stattfindenden Abnahme entspricht, und zwischen Aethylmalonat und Aethylsuccinat ist eine weitere Abnahme von 0,053, die ein wenig kleiner ist, als die doppelte Differenz zwischen Aethylacetat und Aethylpropionat.

Der Einfluss des Carboxyls ist sehr merkwürdig, da er dem der Halogene und des Hydroxyls, welche die Reihen-

Constante erhöhen, entgegengesetzt ist. Bei den Aethern der zweibasischen Säuren scheint diese Gruppe ihren Einfluss viel weiter hinauf geltend zu machen, als bei den einbasischen Säuren, insofern die successive Einführung von Methyl, Aethyl oder anderer Alkyle in das Methylen des Malonsäureäthers oder in das Aethylen des Bernsteinsäureäthers die relative Rotation continuirlich herabdrückt. Dies ist in Fig. 7 (Taf. VI) graphisch dargestellt, woraus man erkennt, dass die Einführung von Methyl in Succinsäureäther zur Bildung des Brenzweinsäureäthers die Reihen-Constante oder die relative Rotation um 0,056 verringert.

Dieser eigenthümlichen Eigenschaft des Carboxyls, die Rotation der Alkyle, besonders der mit demselben in unmittelbarer Verbindung stehenden, herabzudrücken, ist wahrscheinlich die niedrige Rotation der Isobuttersäure und ihrer Derivate zuzuschreiben.

Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff durch Hydroxyl.

Die Alkohole in ihrem Verhältniss zu den Paraffinen kommen zuerst in Betracht; Heptan und Heptylalkohol, sowie Isopentan und Isoamylalkohol seien als Beispiele gewählt:

Heptylalkohol	7,850	0,181
Heptan	7,669	
Isoamylalkohol (inaktiv)	5,959	0,209
Isopentan	5,750	

Für weitere Vergleiche müssen die berechneten Werthe der Paraffine benutzt werden:

Propylalkohol	3,768	0,191
Pentan (berechn.)	3,577	

Das Mittel dieser drei Zahlen ist 0,194. Zwei weitere Beispiele bieten das Glycol und Glycerin dar:

Glycol	2,943	0,389 = 0,194 × 2
Aethan (berechn.)	2,554	
Glycerin	4,111	0,534 = 0,178 × 3
Propan (berechn.)	3,577	

Diese Zahlen beweisen, das der Einfluss des Hydroxyls auf die molekulare Rotation mit der successiven Einführung

desselben stetig abnimmt. Dies geht auch daraus hervor. dass durch Abziehen des Werthes für Aethylalkohol von dem für das Glycol nur 0,163 für den Einfluss des zweiten Hydroxyls resultirt, gegen 0,226 für das erste. Da aber der Aethylalkohol in seiner Rotation etwas abnorm ist, so muss noch ein anderer Vergleich angestellt werden. Wie erwähnt, beträgt die den Einfluss der Einführung des ersten Hydroxyls in die Paraffine ausdrückende Mittelzahl: 0,194. Wenn man diese Zahl von dem aus dem Vergleich des Propans mit dem Glycerin gewonnenen Werthe für drei Hydroxyle abzieht, so erhält man 0,340 für den Einfluss des zweiten und des dritten Hydroxyls.

Der Einfluss der Ersetzung des Wasserstoffs der Aldehyde durch Hydroxyl zur Bildung der Säuren wird aus dem folgenden Vergleiche ersichtlich:

Essigsäure	2,525	0,140
Aethylaldehyd	2,385	
Propionsäure	3,462	0,130
Propionaldehyd	3,332	
Isovaleriansäure	5,635	0,148
Isovaleraldehyd	5,487	
Oenanthylsäure	7,552	0,130
Oenanthol	7,422	
	Mittel	0,137

Man erkennt daraus, dass sowohl bei den Paraffinen wie bei den Aldehyden die Einführung eines Hydroxyls an der Stelle eines Wasserstoffatoms die molekulare Rotation erhöht. In dem letzteren Fall ist der Einfluss etwas kleiner als in dem ersten, ein Resultat, welches aller Wahrscheinlichkeit nach dem Vorhandensein von CO in der Verbindung zuzuschreiben ist. (Siehe Fig. 11, Taf. VII).

Einfluss des Sauerstoffs auf die magnetische Rotation der Verbindungen.

Der Einfluss des Ersatzes von 2 At. Wasserstoff durch 1 At. Sauerstoff kann durch den Vergleich eines Aldehydes mit einem Paraffine erkannt werden:

Heptan	7,669	0,247
Oenanthol	7,422	

Hier zeigt sich eine bedeutende Verringerung, ein Resultat, welches anscheinend dem bei der Einführung des Sauerstoffs zur Bildung von Hydroxyl erhaltenen entgegengesetzt ist. Wir müssen aber den Werth der zwei weggenommenen Wasserstoffatome (s. w. u.) in Betracht ziehen; wir werden dann sehen, dass der zwei Wasserstoffatome an demselben Kohlenstoffatome ersetzende Sauerstoff fast den doppelten Einfluss ausübt, im Vergleich mit dem zugleich mit Kohlenstoff und Wasserstoff verbundenen At. Sauerstoff.

Ersatz des Wasserstoffs durch Acetyl.

Zwei Acetylderivate, der Acetessigäther und der Acetsuccinsäureäther, sind untersucht und mit den nicht-acetylirten Verbindungen verglichen worden:

Aethyl Acetoacetat	6,501	2,039
„ Acetat	4,462	
„ Acetsuccinat	10,343	1,963
„ Succinat	8,380	

Dieser Zuwachs ist etwas geringer als einer Zunahme von $CH_2 \times 2 = 2,046$ entspricht, obwohl das Acetyl Methyl enthält, ein Resultat, das ohne Zweifel dem Vorhandensein von Carbonyl: CO in dem Acetyl zugeschrieben werden muss.

Man sieht, dass der Einfluss des Acetyls um 0,07 kleiner ist bei dem Acetosuccinat als bei dem Acetessigäther. Bis diese Körper eingehender untersucht worden sind, wäre es gewagt zu sagen, ob dieser Unterschied zufällig oder grösser ist, als er sein sollte. Das letzte wird für das wahrscheinlichste gehalten.

Ungesättigte Verbindungen.

I. Gesättigte Verbindungen — 2H.

Der einzige bis jetzt untersuchte Kohlenwasserstoff dieser Reihe ist das Amylen (Trimethyäthylen); die molekulare Rotation wurde = 6,121 gefunden.

Wenn wir annehmen, dass die Rotation der normalen Olefine in demselben Grade von der der Paraffine abweicht, wie die des Allylalkohols von der Rotation des Propyl-

alkohols, so wird die des normalen Amylens 6,541 sein. Das Vorhandensein der Methyle würde also in diesem Falle die Rotation erniedrigen anstatt erhöhen. Dies wäre sehr merkwürdig; ehe jedoch andere Olefine untersucht worden sind, können wir keine sicheren Schlüsse daraus ziehen.

Die Differenz der magnetischen Rotation gesättigter und ungesättigter Verbindungen ergiebt sich aus den folgenden Beispielen:

Aethyl Crotonat (oder Methylakrylat)	7,589	1,112
„ Butyrat	6,477	
„ Oleat	21,909	1,112
„ Stearat (berechn.)	20,797	
„ Allylmalonat	11,281	0,914
„ Propylmalonat	10,367	
Allylalkohol	4,682	0,914
Propylalkohol	3,768	

Diese Differenzen der Rotation lassen erkennen, ob ein Körper ein gesättigter wäre oder nicht. Man wird sehen, dass die einbasischen Säuren einen etwas grösseren Unterschied aufweisen, als der Allylalkohol und Allylmalonsäureäther. Die Halogen-Derivate sind weiter unten besprochen. (Siehe Fig. 6, Taf. VI).

II. Gesättigte Verbindungen — 4H.

Ein Beispiel dieser Art ist untersucht worden, aber die Reinheit des verwendeten Präparats war nicht ganz sicher:

Aethyl Diallylmalonat	14,998	0,648
Aethyl Allylmalonat (11,281) + (1,023 × 3)	14,350	

Es ist nicht zweifelhaft, dass Körper dieser Natur bedeutend grössere Rotationen besitzen, als die der oben besprochenen Gruppe I.

Halogen enthaltende Verbindungen.

I. Chloride der normalen Alkyle.

Der Einfluss des Chlors besteht in der Erhöhung der magnetischen Rotation der dasselbe enthaltenden Körper.

Folgende normale Verbindungen sind untersucht worden:

Aethylchlorid	4,039
Propylchlorid	5,056
Octylchlorid	10,128

Das Aethylchlorid konnte wegen seiner niedrigen Siedetemperatur nicht so genau untersucht werden, wie zu wünschen gewesen wäre.

Die Rotation der Chloride ist circa 1,480 höher als die der entsprechenden Paraffine: die Reihen-Constante ist 1,988 gegen 0,508 für die Paraffine. (Siehe Fig. 10, Taf. VII).

II. Bromide der normalen Alkyle.

Diese Verbindungen haben stärkere Rotationen als die Chloride. Folgende Werthe wurden erhalten:

Methylbromid	4,644
Aethylbromid	5,851
Propylbromid	6,885
Octylbromid	12,025

Neue Bestimmungen des Methylbromids sind wünschenswerth. Die Rotation dieser Reihe ist um 3,308 höher, als die der entsprechenden Paraffine: die Reihen-Constante beträgt 3,816. (Siehe Fig. 9, Taf. VII).

III. Jodide der normalen Alkyle.

Die Rotationen dieser Körper sind sehr gross:

Methyljodid	9,009
Aethyljodid	10,075
Propyljodid	11,080
Octyljodid	16,197

Die Reihen-Constante ist 8,011, also 7,503 höher als die der Paraffine. Man erkennt, dass die Rotation des Jodäthyls im Verhältniss ein wenig höher ist, als die des Jodpropyls. Obwohl die Differenz sehr gering ist, so scheint es doch, wenn man die andern Reihen in Betracht zieht, als wenn die Halogen-Derivate des Aethyls streng genommen der homologen Reihe nicht angehören. (Siehe Fig. 8, Taf. VII).

Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff der Halogen-Derivate normaler Alkyle durch Methyl.

Hier ist der Einfluss auf die magnetische Rotation dem der früher besprochenen Fälle ähnlich. Im Folgenden ist

ein Vergleich zwischen den normalen, Iso-, und secundären Verbindungen angestellt:

Chloride.

Isopropylchlorid	5,159	0,103
Normales Propylchlorid	5,056	
Isobutylchlorid	6,144	0,064
Normales Butylchlorid (berechn.) .	6,080	
Isoamylchlorid	7,168	0,065
Normales Amylchlorid	7,103	
Secundäres Octylchlorid	10,248	0,076
Normales Octylchlorid (berechn.) .	10,172	
	Mittel	0,077

Reihen-Constante = 2,068.

Bromide.

Isopropylbromid	7,003	0,118
Normales Propylbromid	6,885	
Isobutylbromid	8,003	0,095
Normales Butylbromid (berechn.) .	7,908	
Isoamylbromid	9,042	0,111
Normales Amylbromid (berechn.) .	8,931	
	Mittel	0,108

Reihen-Constante = 3,924.

Jodide.

Isopropyljodid	11,182	0,102
Normales Propyljodid	11,080	
Isobutyljodid , ...	12,199	0,096
Normales Butyljodid (berechn.) . .	12,103	
Isoamyljodid	13,200	0,074
Normales Amyljodid (berechn.) . .	13,126	
Secundäres Hexyljodid	14,229	0,080
Normales Hexyljodid (berechn.) . .	14,149	
	Mittel	0,088

Reihen-Constante = 8,099.

In diesen Tabellen sind die Halogen-Derivate des Isopropyls mit aufgeführt. Dies ist der Bequemlichkeit wegen geschehen; doch scheint es zweifelhaft, ob sie eigentlich mit den anderen zusammen classificirt werden sollten, da sie das Radical CH_2 nicht enthalten. Man sieht auch, dass die für sie erhaltenen Rotationen ein wenig grösser sind, als die für die anderen Isokörper gefundenen. (Siehe Fig. 8, 9, 10.)

Die weitere Einführung des Methyls ist nur in dem Falle der tertiären Chloride und Bromide des Trimethylcarbins untersucht worden. Diese aber verursacht, wie bei den Alkoholen, eine weitere Zunahme der Rotation:

Tertiäres Butylchlorid — Trimethylcarbinolchlorid	6,257	0,113
Isobutylchlorid	6,144	
Tertiäres Butylbromid	8,238	0,235
Isobutylbromid	8,003	

(Siehe Fig. 9 und 10).

Bei den Alkoholen wurde bemerkt, dass der Propylalkohol sich in einer abnormen Weise verhielt, indem er weit höhere Differenzen der Rotation, als die erwarteten, ergab. Unter den Bromiden finden wir eine gleich grosse Anomalie bei dem Trimethylcarbinbromid. Bei der Betrachtung der für die vorhergehenden Halogenverbindungen erhaltenen Zahlen finden wir, dass die Iso- und secundären Chloride und Jodide nicht ganz so grosse Abweichungen von den normalen zeigen, wie in den schon besprochenen Fällen. Die Bromide aber geben Differenzen, welche grösser sind, als die der Chloride und Jodide, denen der anderen Verbindungen aber fast gleich kommen. (Vergl. Fig. 1, 2, 3, 8, 9, 10).

Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff im Isopropylchlorid durch Aethyl.

Bei der Betrachtung des tertiären Amylalkohols (Dimethyläthylcarbinol) wurde erwähnt, dass die Rotation durch Einführung von Aethyl, statt erhöht zu werden, bis zu der eines secundären oder Iso-Alkohols herabgedrückt wird. Dasselbe findet man bei dem Dimethyläthylcarbinchlorid, dessen Rotation fast die nämliche ist wie die des Isoamylchlorids (Siehe Fig. 10):

Dimethyläthylcarbinylchlorid	7,182	0,013
Isoamylchlorid	7,168	

Chlor-, Brom- und Jod-Substitutionsderivate der Monocarbonverbindungen.

Chlormethyl, als Gas, konnte nicht untersucht werden:

Kohlenstofftetrachlorid	6,582	1,023
Chloroform	5,559	1,246
Methylenchlorid	4,313	

Aus diesen Werthen erkennt man, dass, mit Methylenchlorid anfangend, die successive Einführung des Chlors keine gleichartige Erhöhung der Rotation hervorruft, sondern dass diese Erhöhung zwischen Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid kleiner wird.

Bromoform	11,626	3.506
Methylenbromid	8,110	3,466
Methylbromid	4,644	

In diesem Falle ist nur eine sehr kleine Differenz des Ersetzungswerthes bemerkbar; das letzte Bromatom übt den grösseren Einfluss aus.

Methylenjodid	18,827	9,818
Methyljodid	9,009	

Der durch Eintritt des zweiten At. Jod geübte Einfluss ist grösser als die Rotation des Methyljodids selbst. Jod wirkt also wie das Brom, aber noch energischer. (Siehe Fig. 12, 13, 14, Taf. VII).

Einfluss der Einführung von Methyl in die Monocarbonhalogenverbindungen.

Wir haben hier die folgenden Beispiele zum Vergleiche:

Chloracetol	6,344	1,009
Aethylidenchlorid	5,335	1,022
Methylenchlorid	4,313	
Bromacetol	10,137	1,037
Aethylidenbromid	9,100	0,990
Methylenbromid	8,110	

(Siehe Fig. 4, Taf. VI).

Hier erhalten wir ein sehr merkwürdiges Resultat. Das Methyl übt nur den nämlichen Einfluss aus, wie die Zunahme von CH_2 in den homologen Reihen. Dies ist jedoch nur bei solchen Derivaten der Monocarbonverbindungen der Fall.

in denen die zwei Halogenatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Der einzige andere Fall dieser Art, der untersucht wurde, ist folgender:

Methylchloroform	6,740	1,181
Chloroform	5,559	

Nach Abzug der für die Zusammensetzungs-Differenz gewöhnlichen Zunahme von 1,023 erhalten wir den Werth 0,158 für den besonderen Einfluss in diesem Falle, was etwas mehr, als der bei den Isoverbindungen gefundene, ist. (Siehe Fig. 5).

Chlor- und Brom-Substitutions-Derivate der Dicarbonverbindungen.

Die folgenden Körper sind untersucht worden:

Monochloräthylenchlorid	6,796	
		1,311
Aethylenchlorid	5,485	
		1,446
Aethylchlorid	4,039	
Monobromäthylenbromid	12,897	
		3,197
Aethylenbromid	9,700	
		3,849
Aethylbromid	5,851	

Wir finden hier, dass durch den successiven Eintritt der Halogene die Differenzen abnehmen. Die Abnahme ist viel grösser bei den Brom- als bei den Chlor-Verbindungen. (Siehe Fig, 12 und 13).

Methyl-Derivate des Aethylenbromids.

Die folgenden Körper sind untersucht worden:

Trimethyläthylenbromid — Isoamylenbromid	12,947	
		1,057
Dimethyläthylenbromid — Isobutylenbromid	11,890	
		1,070
Monomethyläthylenbromid—Propylenbromid	10,820	
		1,120
Aethylenbromid	9,700	

Nach Abzug des Werthes 1,023 erhielten wir die besondere, durch jedes Methyl hervorgerufene Zunahme:

$$1{,}057 - 1{,}023 = 0{,}034$$
$$1{,}070 - 1{,}023 = 0{,}047$$
$$1{,}120 - 1{,}023 = 0{,}097$$

Wir haben hier wieder ein Beispiel dafür, dass durch den successiven Ersatz der Einfluss des eingeführten Radicals vermindert wird. (Siehe die graphische Darstellung Fig. 4).

Chlor- und Brom-Derivate der Tricarbonverbindungen.

Folgende Verbindungen sind untersucht und verglichen worden:

Trichlorhydrin	7,897	2,841 = 1,420 × 2
Propylchlorid	5,056	
Tribromhydrin	14,068	3,248
Propylenbromid . . .	10,820	
Propylbromid	6,885	3,935

Trimethylenbromid giebt eine um 0,479 niedrigere Rotation als Propylenbromid: nämlich 10,341. Diese Differenz, welche wahrscheinlich partiell von dem Vorhandensein eines Methyls im Propylenbromid herrührt, ist auffallend gross und noch nicht zu erklären. (Siehe Fig. 12 und 13).

Einfluss der Vertheilung der Halogene in der Verbindung.

Der folgende Vergleich der Trichlor- und Tribrom-Verbindungen wurde angestellt, weil die Vertheilung der Halogenatome sich mit jeder Zunahme des Kohlenstoffs ändert. (Siehe Fig. 5).

		CH_2.
Chloroform	5,559	1,237 — 1,023 = 0,214
Chloräthylenchlorid . .	6,796	1,101 — 1,023 = 0,078
Trichlorhydrin	7,897	
Bromoform	11,626	1,271 — 1,023 = 0,248
Bromäthylenbromid . .	12,897	1,171 — 1,023 = 0,148
Tribromhydrin	14,068	

Man lernt daraus, dass durch Aenderung der Vertheilung der Halogene ein grösserer Einfluss auf die Rotation ausgeübt wird, als durch Aenderung der Zusammensetzung allein, und dass die Rotation sich vergrössert, je mehr die Halogene vertheilt werden.

Einfluss der Vereinigung des Vinylbromids mit Chlor.

Vinylbromid und sein Methylderivat, Brompropylen, haben für ungesättigte Körper sehr niedrige Rotationen. Das erste aber wird, wenn mit Chlor vereinigt, eine gesättigte Verbindung, und die Zunahme der Rotation ist grösser als die durch die Addition des Chlors gewöhnlich verursachte.

Ungesättigte Halogen-Derivate.

Die Vinyl- und die Allylreihe, welche untersucht worden sind, zeigen merkwürdige Differenzen in ihren molekularen Rotationen.

I. Vinyl-Reihe.

Vinylbromid, $CH_2 : CHBr$	6,220	0,369
Aethylbromid	5,851	
Bromopropylen oder Methylvinylbromid, $CH_3 . CH : CHBr$	7,295	0,410
Propylbromid	6,885	

II. Allyl-Reihe.

Allylchlorid	6,008	0,952
Propylchlorid	5,056	
Allylbromid	8,221	1,336
Propylbromid	6,885	
Allyljodid	12,788	1,708
Propyljodid	11,080	

Hier erhalten wir das höchst eigenthümliche Resultat, dass die Bromide des Vinyls und des Methylvinyls Rotationen geben, die von denen der normalen Reihen nur um 0,390 abweichen, während das Allylbromid eine fast $3^1/_2$ mal so grosse Abweichung zeigt, nämlick 1,336.

Man bemerkt, dass die zwischen den Halogenverbindungen der normalen und der ungesättigten Körper bestehenden Differenzen nicht wie in den anderen Reihen die nämlichen für alle Halogene sind, vielmehr wachsen sie mit dem Atomgewicht der Halogene. (Siehe Fig. 6, untere Hälfte).

Bemerkungen über Aethyl-Malonat und seine Derivate sowie über Aethyl-Acetoacetat.

Einige dieser Derivate wurden schon erwähnt, folgende sind noch nicht besprochen worden:

Aethyl-Methylmalonat (Isosuccinat)	8,326
„ -Dimethylmalonat	9,268
„ -Aethylmalonat	9,272
„ -Diäthylmalonat	11,197

Unter diesen Körpern geben das Aethyl-Aethylmalonat und das Aethyl-Dimethylmalonat fast die nämliche Rotation.

Dies ist analog dem, was wir schon bei den Fettsäuren gefunden haben, insofern Dimethylessigsäure (Isobuttersäure) und Aethylessigsäure (Buttersäure) gleiche Rotationen ergeben. Man erwartete, dass Aethylmalonsäureäther das erste, und Propylmalonsäureäther das zweite Glied einer homologen Reihe bilden werden. Der letztere zeigt aber eine Rotation, welche im Verhältniss 0,072 höher ist als die des Propylderivats. Die Rotation des Diäthylmalonsäureäthers ist bedeutend niedriger, als die des Monäthylmalonsäureäthers (natürlich mit Berücksichtigung des Unterschieds der Zusammensetzung). Ob dies der reducirenden Wirkung der zwei Carboxyle zuzuschreiben ist, lässt sich vorläufig nicht sagen. Rotationen, die denen der homologen Reihen entsprechen, sind bis jetzt für Derivate des Malonsäureäthers nicht gefunden worden.

Vergleichende Betrachtungen des Acetessigäthers und seiner Derivate werden von Interesse sein, da man erwarten darf, dass seine Derivate sich ähnlich wie die des Malonsäureäthers verhalten werden. Die Rotation des Allylacetessigäthers z. B. weicht von der des Acetessigäthers in fast gleichem Maasse ab, wie die des Allylmalonsäureäthers von der des Malonsäureäthers:

Aethyl-Allylacetoacetat	10,382	3,881
„ -Acetoacetat	6,501	
„ -Allylmalonat	11,281	3,871
„ -Malonat	7,410	

Nach Abzug von 1,023 × 3 von diesen Zahlen (um die Aenderung der Zusammensetzung zu berücksichtigen) erhält man 0,812 und 0,802, eine kleinere Differenz als die gewöhnliche zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen oder zwischen Propyl- und Allyl-Malonsäureäther. Diese Aehnlichkeit zwischen diesen Allyl-Derivaten macht es wahrscheinlich, dass Propylacetessigäther in derselben Weise von Acetessigäther abweichen werde, wie Propylmalonsäureäther von Malonsäureäther, und dass der Acetessigäther in der That Derivate geben wird, die sich, in Bezug auf ihre Rotation, in derselben Weise verhalten wie die Derivate des Malonsäureäthers.

Bemerkungen über die Succinsäurereihe.

Nach der Untersuchung der Aether dieser Reihe scheint die Succinsäure das erste Glied der homologen Reihe zu sein, obwohl die Glutarsäure, wie schon bemerkt, das erste Glied sein sollte, da sie ein mit Carboxyl nicht verbundenes Methylen CH_2 enthält. Leider habe ich diese Säure nicht untersuchen können. Ich glaube, dass sie diese Stelle doch einnimmt, dass aber die Reihen-Constanten derselben und der Succinsäure sehr nahe zusammen liegen. In der That ist die Reihen-Constante des Succinsäureäthers ein wenig grösser als die des Korksäure- und des Sebacinsäureäthers. In der Figur habe ich sie gleich angenommen, da die Differenz nur sehr klein ist. (Siehe Fig. 7).

Derivate des Aethylen- und Aethyliden-Glycols.

Folgende Verbindungen sind untersucht worden:

Aethylen-Acetat	6,454
„ -Propionat	8,318
Dimethylacetal	4,647
Diäthylacetal	6,968

Leider sind bis jetzt keine anderen Verbindungen untersucht worden, mit denen obige Resultate verglichen werden können. Die erhaltenen Zahlen scheinen untereinander zu harmoniren. Mindestens ist dies so, wenn man aus den folgenden ungefähren Vergleichen schliessen darf.

Aethylen-Acetat	6,454	3,511
Glycol	2,943	

Diese Differenz zeigt den Einfluss an, der durch den Ersatz zweier Hydroxyl-Wasserstoffatome durch Acetyl hervorgerufen wird. Der Einfluss einer einmaligen Substitution beträgt demnach 1,755.

Propyl-Acetat	5,487	1,719
Propylalkohol	3,768	

Die Differenz weicht von der obigen nicht sehr ab.

Aethyl-Propionat	8,318	5,375
Glycol	2,943	

Die Differenz veranschaulicht den Einfluss, der durch den Ersatz zweier Hydroxyl-Wasserstoffatome durch Propionyl verursacht wird, also 2,687 für eine Substitution.

Propylpropionat[1]	6,475	2,707
Propylalkohol	3,768	

Diese Differenz stimmt mit der obigen sehr nahe überein. Mit den Acetalen oder Aethern (Oxyden) des Aethyliden-Glycols können ebenfalls ungefähre Vergleiche angestellt werden. Es ist schon bemerkt worden, dass, wenn eine Säure in ihren Methyläther, resp. Aethyläther übergeführt wird, die Reihen-Constante um 0,108, resp. 0,056 herabsinkt. Die relative Differenz zwischen Aethylalkohol und Aethyläther beträgt 0,049; es ist offenbar passend, diese Zahl beim Vergleich zwischen einem Alkohol und einem Oxyd zu verwenden: bei der Methylverbindung aber kann man nur von der obigen Zahl Gebrauch machen. Um dann den Werth des Aethylidenglycols zu finden, muss man von der Rotation seines Aethers die der Differenz der Zusammensetzung entsprechende Zahl abziehen, und dann zu dem Resultat eine der obigen Zahlen zweimal hinzu addiren, um die Rotation eines Aethers in die eines Alkohols überzuführen:

Methylacetal . . .	4,647	
$CH_2 \times 2 = 1,023 \times 2$	2,046	
	2,601	
0,108 × 2	0,216	
	2,817	Aethylidenglycol?
Aethylacetal	6,968	
$CH_2 \times 4 = 1,023 \times 4$	4,092	
	2,876	
0,049 × 2	0,098	
	2,974	Aethylidenglycol?

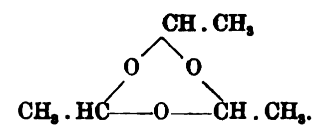
Die letzte Zahl kommt der des Glycols sehr nahe: wenn aber ein Unterschied zwischen dem Aethylen- und dem Aethylidenglycol besteht ähnlich dem zwischen dem Aethylen- und den Aethylidenchlorid gefundenen, so ist doch die erste Zahl beinahe richtig.

Paraldehyd.

Diese Verbindung darf als ein Oxyd des Aethylidens angesehen werden:

[1]) Mit den kürzlich gemachten neuen Bestimmungen des Propyl-Propionats gestaltet sich dieser Vergleich wie folgt:

Propyl-Propionat	6,429	2,661
Propylalkohol	3,768	



Seine molekulare Rotation beträgt 6,662. Bis jetzt sind keine Substanzen untersucht worden, mit denen dieser Körper sich vergleichen lässt.

Magnetisches Drehungsvermögen gebundener Elemente.

Wenn man den Werth 1,023, welcher der magnetischen Rotation der mit anderen Radicalen in Verbindung stehenden CH_2-Gruppe entspricht, so oft von der Rotation eines Paraffins abzieht, als dieses Kohlenstoffatome enthält, so erhält man einen Rest, welcher den Werth für 2H vorstellt:

Heptan	7,669
$CH_2 \times 7 = 1{,}023 \times 7$	7,161
	0,508 = 2H oder
	0.254 = H

Halbirt man ferner den Werth eines, eine gerade Zahl Kohlenstoffatome enthaltenden Paraffins, so sollte das Produkt dem Werth eines Alkyls entsprechen: z. B. Hexan $= 6{,}646 \div 2 = 3{,}323$, welche Zahl den Werth des Propyls dargestellt. Wenn diese Zahl von der Rotation des entsprechenden Paraffins abgezogen wird, so erhält man wiederum $H = 0{,}254$.

Ziehen wir endlich von dem Werthe für CH_2 den für 2H ab, so resultirt 0,515 als Werth für 1 At. C.

Mittelst dieser Werthe erhalten wir folgende Werthe für die Halogene:

Propylchlorid	5,056	1.733
Propyl	3,323	
Propylbromid	6,885	3,562
Propyl	3,323	
Propyljodid	11,080	7,757
Propyl	3,323	

Der Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff durch Hydroxyl in den Paraffinen ist schon besprochen worden; wie schon erwähnt, ist in diesem Falle der Werth für Sauerstoff gleich 0,194, bei dem Hydroxyl der Säuren beträgt er 0,137.

Wenn aber der Sauerstoff zwei Atome Wasserstoff in einer Kohlenstoffverbindung ersetzt und dabei Carbonyl bildet, so wird die Rotation der Verbindung um 0,247 vermindert; daraus folgt, dass der Werth dieses Sauerstoffs viel geringer ist als der von 2H, nämlich 0,261 unter diesen Bedingungen beträgt. Dies Resultat stimmt mit den Beobachtungen über das Brechungsvermögen der Körper überein, da der in dieser Weise verbundene Sauerstoff, sowie auch der in ungesättigten Verbindungen enthaltene Kohlenstoff hier besondere Werthe besitzen.

Diese Werthe lassen sich gut verwerthen, so lange sie für die Reihe, aus der man sie abgeleitet hat, benutzt werden; werden sie aber bei anderen homologen Reihen angewendet, so geben sie nur annähernd stimmende Resultate.

Hydroxyl-Sauerstoff ergiebt den Werth von 0,194 für Alkohole, und 0,137 für Säuren. Bei den Halogenverbindungen ändert sich die Rotation, wie schon erwähnt, einmal mit der successiven Substitution (wie im Kohlenstofftetrachlorid), sodann mit der verschiedenen Zahl der im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatomen, mit der Art der Vertheilung der Halogene u. s. w.; und dieser Wechsel des Werthes nimmt zu, je grösser das Atomgewicht des Elementes wird.

Das Variiren der magnetischen Rotation der Verbindungen ist offenbar sowohl den Unterschieden der molekularen Anordnung der Elemente wie der Zusammensetzungs-Differenz zuzuschreiben. Dies ist ein besonders wichtiges Ergebniss dieser Arbeit; da keine andere, bis jetzt untersuchte physikalische Eigenschaft der Körper eine derartige Abhängigkeit in so deutlicher Weise aufweist. Man darf annehmen, dass die Bestimmung der magnetischen Rotation der Verbindungen dem Chemiker von grossem Werthe sein werde, indem sie zu Schlüssen über die Constitution und Zusammensetzung der zu untersuchenden Körper führen wird.

In der folgenden Tabelle sind die Formeln angegeben, mittelst deren die magnetische Rotation der 26 Reihen angehörenden Körper berechnet werden können, und zwar in den meisten Fällen mit grosser Genauigkeit. Der Fehler, welcher in einer, nur aus einem Beispiel abgeleiteten Reihen-Constante

vorhanden sein mag, wird wahrscheinlich 0,01—0,03 nicht übersteigen.

Formeln für die Berechnung der magnetischen Rotation der den verschiedenen Reihen angehörenden Körper.

	Zusammen-setzung	Reihen-Const.	Werth für n CH_2
Paraffine	C_nH_{2n+2}	0,508	+ n (1,023)
Isoparaffine	„	0,621	„
Alkohole	$C_nH_{2n+2}O$	0,699	„
Iso- und secund. Alkohole	„	0,844	„
Oxyde	„	0,642	„
Iso-Oxyde	„	0,932	„
Aldehyde	$C_nH_{2n}O$	0,261	„
Iso-Aldehyde und Ketone	„	0,375	„
Fettsäuren	$C_nH_{2n}O_2$	0,393	„
Iso-Fettsäuren	„	0,509	„
Aether d. Ameisens. (Aethyl- u. höhere)	„	0,495	„
„ „ Essigsäure („ „ „)	„	0,370	„
„ „ „ (mit Iso-Alkylen)	„	0,485	„
Methyläther der Fettsäuren	„	0,273	„
Aether d. Fettsäuren (Aethyl- u. höhere)	„	0,337	„
Isoäther d. Fettsäuren (Aethyl- u. höhere)	„	0,449	„
Methyläther der Succinsäure-Reihe .	$C_nH_{2n-2}O_4$	0,093	„
Aethyläther „ „ „ .	„	0,196	„
Isoäther der Succinsäure-Reihe . . .	„	0,422	„
Chloride	$C_nH_{2n+1}Cl$	1,988	„
Iso- und secund. Chloride	„	2,068	„
Bromide	$C_nH_{2n+1}Br$	3,816	„
Iso- und secund. Bromide	„	3,924	„
Jodide	$C_nH_{2n+1}J$	8,011	„
Iso- und secund. Jodide	„	8,099	„
Aethyläther d. unges. einbasisch. Säuren	$C_nH_{2n-2}O_2$	1,451	„

Manche andere Punkte giebt es noch, welche hier besprochen werden könnten, — z. B. die Differenz der Rotation zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen etc. — Bei dem jetzigen Stand der Untersuchung ist es jedoch zweckmässig, die bezüglichen Resultate so, wie sie in dieser Abhandlung mitgetheilt sind, zu lassen. Mehrere Reihen von Verbindungen, welche auch andere als die in dieser Mittheilung besprochenen Elemente enthalten, müssen noch unter-

sucht werden. Für die Untersuchung mancher Reihen — wie z. B. der Nitrate, der Nitrite, der Nitroverbindungen, so wie dar aromatischen Körper — habe ich schon die nöthigen Einrichtungen getroffen. Die Prüfung der physikalischen Isomeren habe ich ebenfalls begonnen.

Eine Tabelle der bisher untersuchten Körper nebst ihrer molekularen Rotation ist beigegeben.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliessen, ohne meinem Assistenten, Dr. L. T. Thorne, für das Interesse, welches er dieser Arbeit gewidmet, für die Vorschläge, die er gemacht, sowie die Ausdauer und Sorgfalt, mit denen er mir bei deren Ausführung beigestanden hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Alkohole (einwerthige).	Molekulare Rotation
Aethyl	2,780
Allyl	4,682
Iso-Amyl (activer)	5,948
„ „ (inactiver)	5,959
Amyl (tertiärer)	5,987
Iso-Butyl	5,936
Butyl (tertiärer)	5.122
Heptyl	7,850
Methyl	1,640
Octyl	8,880
„ (secundärer)	9,004
Propyl	3,768
Iso-Propyl	4,019
Alkohole (mehrwerthige) und deren Ester.	
Glycol	2,943
Glycerin	4,111
Pinakon	7,245
Aethylen-Acetat (Glycol-Acetat)	6,454
Aethylen-Propionat	8,318
Aldehyde.	
Aethyl	2,385
Iso-Butyl	4,321
Oenanthyl	7,422
Propyl	3,332
Iso-Valeryl	5,487
Paraldehyd	6,662

Aether der einbasigen Säuren.	Molekulare Rotation
Aethyl-Acetat	4,462
„ -Acetoacetat	6,501
„ -Allylacetoacetat	10,382
„ -Butyrat	6,477
„ -Iso-Butyrat	6,479
„ -Capronat	8,509
„ -α-Crotonat	7,589
„ -Formiat	3,564
„ -Nonat (Pelargonat)	11,571
„ -Oenanthat	9,541
„ -Oleat	21,909
„ -Propionat	5,452
„ -Iso-Valerat	7,615
Cetyl-Acetat	18,772
Isobutyl-Acetat	6,623
„ -Propionat	6,595
Methyl-Acetat	3,362
„ -Butyrat	5,387
„ -Formiat	2,495
Octyl-Acetat	10,601
Heptyl-Oenanthat	14,655
Propyl-Acetat	5,487
„ -Formiat	4,584
„ -Propionat	6,429
Aether der zweibasischen Säuren.	
Aethyl-Acetosuccinat	10,343
„ -Aethylmalonat	9,272
„ -Allylmalonat	11,281
„ -Diäthylmalonat	11,197
„ -Diallylmalonat	14,998
„ -Dimethylmalonat	9,268
„ -Isopropylmalonat	10,482
„ -Malonat	7,410
„ -Methylmalonat (Isosuccinat)	8,326
„ -Methylsuccinat (Pyrotartrat)	9,347
„ -Oxalat	6,654
„ -Propylmalonat	10,367
„ -Sebat	14,496
„ -Suberat	12,461
„ -Succinat	8,380
Isobutyl-Succinat	12,707
Methyl-Malonat	5,280
„ -Succinat	6,282

	Molekulare Rotation
Ketone.	
Aceton	3,514
Methyl-Propylketon	5,499
Olefin.	
Amylen	6,121
Oxyde (Aether).	
Aethyläther	4,777
Iso-Amyläther	11,168
Diäthylacetal	6,968
Dimethylacetal	4,647
Paraffine.	
Diisopropyl	6,784?
Heptan	7,669
Hexan	6,670
Iso-Hexan	6,769
Pentan	5,638
Iso-Pentan	5,750
Säuren.	
Ameisensäure	1,671
Buttersäure	4,472
Iso-Buttersäure	4,479
Caprylsäure	8,565
Essigsäure	2,525
Nonylsäure (Pelargonsäure)	9,590
Oenanthylsäure	7,552
Propionsäure	3,462
Valeriansäure	5,513
Iso-Valeriansäure	5,635

Halogen-Verbindungen.

Bromide.	
Aethyl	5,851
Allyl	8,221
Iso-Amyl	9,042
Iso-Butyl	8,003
Tertiäres Butyl	8,238
Methyl	4,644
Octyl	12,025
Propyl	6,885
Iso-Propyl	7,008
Brompropylen $CH_3 . CH : CHBr$	7,295
Vinyl	6,220
Dibromide.	
Aethylen	9,700
Aethyliden	9,100
Iso-Amylen	12,947

	Molekulare Rotation
Iso-Butylen	11,890
Methylen	8,110
Propylen	10,820
„ (Bromacetol)	10,137
Trimethylen	10,341
Tribromide.	
Bromoform	11,626
Monobromäthylenbromid (Vinyltribromid)	12,897
Tribromhydrin (Allyltribromid)	14,068
Chloride.	
Aethyl	4,039
Allyl	6,008
Iso-Amyl	7,168
Tertiäres Amyl	7,182
Iso-Butyl	6,144
Tertiäres Butyl	6,257
Octyl	10,128
Secundäres Octyl	10,248
Propyl	5,056
Isopropyl	5,159
Dichloride.	
Aethylen	5,485
Aethyliden	5,335
Methylen	4,313
Propylen (Chloracetol)	6,344
Trichloride.	
Chloroform	5,559
Methylchloroform	6,740
Monochloräthylenchlorid (Vinyltrichlorid)	6,796
Trichlorhydrin (Allyltrichlorid)	7,897
Tetrachlorid.	
Kohlenstofftetrachlorid	6,582
Jodide.	
Aethyl	10,075
Allyl	12,788
Iso-Amyl	13,200
Butyl	12,199
Secundäres Hexyl	14,229
Methyl	9,009
Octyl	16,197
Propyl	11,080
Iso-Propyl	11,182
Methylenjodid	18,827
Bromäthylendichlorid	10,995

Cetyl-Acetat. — Krafft hat kürzlich nachgewiesen[1], dass der gewöhnliche Cetylalkohol Octadecylalkohol enthält. Auch meine Beobachtungen zeigen, dass er kein einheitlicher Körper ist. Das zuerst untersuchte Präparat war durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den gewöhnlichen, von Kahlbaum bezogenen Cetylalkohol dargestellt, und wurde nicht fractionirt. Dasselbe besass eine höhere Dichte und eine kleinere magnetische Rotation, als die Substanz, mit der die S. 543 angegebenen Zahlen erhalten wurden. Bei dem, unter vermindertem Drucke vorgenommenen Fractioniren, siedete nur circa ein Drittel des Produkts zwischen den angegebenen Grenzen, und die Siedetemperatur stieg nach, und nach aber sehr langsam. Da die Fractionirung sehr sorgfältig ausgefürt wurde, so darf man wohl annehmen, dass das zuletzt untersuchte Präparat nahezu rein gewesen ist.

Sudbury bei Harrow (England).

Zur Kenntniss der Triphenylessigsäure;

von

K. Elbs und E. Tölle.

Die Triphenylessigsäure wurde im Jahre 1878 von E. und O. Fischer dargestellt.[2]) Als Ausgangsmaterial diente das aus Triphenylmethan durch Oxydation gewonnene Carbinol, welches mit Phosphorpentachlorid in Triphenylmethylchlorid verwandelt und durch Erhitzen mit Quecksilbercyanid in Triphenylacetonitril übergeführt wurde. Die Verseifung desselben mit rauchender Salzsäure unter Druck lieferte die Säure. Die Umständlichkeit der Gewinnung und die geringe Ausbeute waren wohl der Grund, weshalb eine eingehende Untersuchung des interessanten Körpers bisher unterblieb. Als der eine von uns[3]) eine bequemere Darstellung des Triphenylacetonitrils aus Triphenylmethylbromid und Cyankalium fand, war damit eine kleine Verbesserung, aber kein grosser Vortheil erreicht; denn einmal geht die Verseifung unter allen Umständen nur schwierig und unvollständig vor

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 17, 1627.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 194, 260.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 17, 700.

sich und dann erfordert auch schon die Ueberführung des Bromides in das Cyanid ein genaues Einhalten ganz bestimmter Versuchsbedingungen, sonst bekommt man statt des Nitrils nur Carbinol, indem die Umsetzung nicht nach Gleichung I, sondern nach II sich vollzieht:

I. $(C_6H_5)_3CBr + KCN = KBr + (C_6H_5)_3CCN.$

II. $(C_6H_5)_3CBr + KCN + H_2O = KBr + HCN + (C_6H_5)_3COH.$

Um grössere Mengen Triphenylessigsäure darzustellen, wurde deshalb ihre Gewinnung durch Einwirkung von Benzol auf Trichloressigsäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid versucht.

Es war zu erwarten, dass die Reaction ganz analog verlaufe, wie die Einwirkung von Benzvl auf Chloroform und Chloraluminium, wobei als Hauptprodukt Triphenylmethan, in beträchtlicher Menge Diphenylmethan und in untergeordnetem Maasse Anthracen entstehen. Die Trichloressigsäure, das Carboxyl-Chloroform, liess dem entsprechend als Hauptprodukt Triphenylessigsäure, als Nebenprodukte Diphenylessigsäure und γ-Anthracendicarbonsäure voraussehen.

Ein erster Versuch, mittels der Friedel-Craft'schen Reaktion Triphenylessigsäure darzustellen, wurde unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel ausgeführt. Der Process verlief anscheinend normal unter so reichlicher Bildung eines weissgelben Körpers, dass der ganze Kolbeninhalt erstarrte. Bei nachheriger Destillation mit Wasserdampf ging zunächst der Schwefelkohlenstoff, dann fast die ganze Menge des zugesetzten Benzols über und schliesslich folgte unter anhaltender Kohlensäureentwicklung viel Chloroform, während der feste Körper allmählich bis auf einen kleinen, Triphenylessigsäure enthaltenden Rest verschwand. Das Benzol war also nur spurenweise in Reaktion getreten und die gelbe feste Substanz musste durch Einwirkung von Trichloressigsäure auf Aluminiumchlorid entstanden sein. Durch einen Versuch wurde der Beweis hierfür erbracht. Trichloressigsäure in Schwefelkohlenstofflösung mit Chloraluminium erwärmt und nach Aufhören der Salzsäureentwicklung mit Dampf destillirt, lieferte genau die nämlichen Produkte. Leider gelang es nicht, die Verbindung der Trichloressigsäure mit Chloraluminium in einem zur Analyse brauchbaren Zustande zu erhalten; dieselbe ist sehr hygroskopisch, äusserst leicht zersetzlich und scheint überdies von wechselnder Zusammensetzung zu sein. Erst später erhielten wir über die in Rede stehende Verbindung bis zu gewissem Grade Aufschluss durch eine Arbeit von

Ad. Claus u. H. Merklin[1]), welchen es gelang, Verbindungen von Dichlorhydrin, Phenol, Resorcin mit Aluminiumchlorid zu gewinnen und zu analysiren.

Dem Dichlorhydrin- und Phenolderivat entsprechen folgende Formeln: $(C_3H_5Cl_2O)_2Al_2Cl_4$; $(C_6H_5O)_2Al_2Cl_4$. Eine analoge Zusammensetzung darf man mit grosser Wahrscheinlichkeit unserer Trichloressigsäureverbindung zuschreiben, wodurch sich dann auch die Zersetzung durch Wasserdampf in Kohlensäure, Chloroform, Salzsäure und Thonerdehydrat ungezwungen erklärt:

$$(CCl_3COO)_2Al_2Cl_4 + 6H_2O = 2CO_2 + 2CHCl_3 + 4HCl + Al_2(OH)_6.$$

Natürlich bleibt das Thonerdehydrat grösstentheils in der Salzsäure gelöst.

Da die durch den vorhandenen Schwefelkohlenstoff bedingte niedrige Temperatur voraussichtlich die Ursache war, wesshalb das Benzol nicht angegriffen wurde, arbeiteten wir von nun ab ohne denselben und fanden nachstehende Versuchsbedingungen als die günstigsten:

In einen Kolben werden 250 Grm. Aluminiumchlorid eingetragen, sofort mit 340 Grm. Benzol übergossen, 250 Grm. geschmolzene Trichloressigsäure zugesetzt und am Rückflusskühler so lange erwärmt, bis die anfangs grüne gallertartige Masse in eine dicke, schwarze Flüssigkeit verwandelt ist; durch vorsichtigen Wasserzusatz geht dieselbe unter heftiger Reaktion in einen gelblichen, festen Körper über, der bei nachfolgender Destillation mit Wasserdampf immer etwas Chloroform liefert, also die früher besprochene Verbindung von Trichloressigsäure mit Aluminiumchlorid enthalten muss; die Hauptmenge bleibt als sandiges, hellgelbes Pulver im Kolben zurück und enthält neben vielen andern Produkten Triphenylessigsäure als Aluminiumsalz; durch Auskochen der getrockneten Masse mit Xylol geht nämlich nur sehr wenig freie Säure in Lösung. Man erwärmt zur Gewinnung der Triphenylessigsäure am besten mit verdünntem wässrigem Ammoniak, filtrirt und fällt mit verdünnter Salzsäure rohe Triphenylessigsäure als flockigen, blassgelben Niederschlag, welchen man aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute an reiner Triphenylessigsäure beträgt blos 5% der berechneten Menge. Der Schmelzpunkt liegt bei 264° C. Am besten krystallisirt die Säure und zwar in farblosen, gut ausgebildeten Prismen beim Erkalten einer heissen, alkoholischen Lösung; in Aether

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 18, 2932.

Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol ist sie schwerer löslich, als in Eisessig und in Alkohol.

Salze der Triphenylessigsäure.

Man sollte erwarten, dass durch Einführung dreier Phenylgruppen für 3 Wasserstoffatome die sauren Eigenschaften der Essigsäure vermehrt würden; dies ist jedoch nicht der Fall, die Triphenylessigsäure ist eine so schwache Säure, dass nach dem gewöhnlichen Verfahren ihre neutralen Salze gar nicht gewonnen werden können. Es muss das durch die Bindung der Carboxylgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom bedingt sein; denn die Trimethylessigsäure bildet auch wenig beständige und leicht saure Salze[1]) und von der Ditolylphenylessigsäure konnten reine Salze überhaupt nicht erhalten werden[2]); aus alkalischer Lösung wird dieselbe schon durch Kohlensäure ausgefällt.

Ammoniumsalz.

In wässrigem Ammoniak ist die Triphenylessigsäure leicht löslich; die beim Eindampfen oder Eindunsten sich abscheidenden Krystalle bestehen aber aus reiner Säure. Selbst das feste Ammoniumsalz, als Niederschlag erhalten durch Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung der Säure, dissociirt nach kurzer Zeit vollständig.

Natriumsalz.

Heisse Sodalösung nimmt zwar Triphenylessigsäure auf, ein neutrales Salz war jedoch nicht zu erhalten.

Kaliumsalz.

Eine Lösung der Säure in Alkohol mit alkoholischer Kalilauge neutralisirt, liefert beim Eindunsten an der Luft Krystalle von reiner Triphenylessigsäure; die Mutterlauge enthält Kaliumcarbonat. Bei Gelegenheit später zu besprechender Oxydationsversuche wurde die Beobachtung gemacht, dass aus der Lösung des Kaliumsalzes durch überschüssige Kalilauge ein Brei von farblosen Krystallnadeln gefällt wird, welche durch Absaugen und Abpressen gereinigt das neutrale Kaliumsalz darstellen. Dasselbe lässt sich nicht ohne Dissociation aus Wasser umkrystallisiren.

Kupfersalz.

Aus der neutralen Lösung der Säure in wässerigem Alkali wird durch neutrales Kupferacetat ein voluminöser grüner Niederschlag gefällt; derselbe löst sich etwas in Al-

---

[1]) Pagenstecher, Ann. Chem. Pharm. 192, 105.
[2]) Thörner, das. 189, 123.

kohol, gar nicht in Wasser, leicht in wässrigem Ammoniak mit schön grüner Farbe. Kupferbestimmung und Verbrennung ergaben, dass ein basisches Salz von complicirter Zusammensetzung vorliegt.

Das Cadmiumsalz und Bleisalz, analog wie das Kupfersalz dargestellt, sind gelblichweise Niederschläge und keine normalen, sondern basische Salze.

Silbersalze.

Wenn man bis zur Neutralisation Triphenylessigsäure in wässrigen Alkalien löst, so erhält man durch Fällung dieser Lösungen mit Silbernitrat stets basische Silbersalze als weisse, sehr lichtempfindliche Niederschläge. Das normale Silbersalz gewinnt man durch Fällung einer wässrigen Lösung des krystallisirten Kaliumsalzes. Es ist ein weisses, lichtbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver, welches erst oberhalb 90° anfängt, sich zu zersetzen. Die Analysen ergaben auf die Formel $(C_6H_5)_3CCOOAg$ stimmende Resultate.

I. Silberbestimmungen:
1. 0,198 Grm. Substanz gaben 0,0529 Grm. = 26,8 % Ag
2. 0,2309 „ „ „ 0,0631 „ = 27,3 % Ag
3. 0,1843 „ „ „ 0,0500 „ = 27,3 % Ag

II. Elementaranalyse:
0,1070 Grm. Substanz gaben:
0,2377 Grm. CO_2 entsprechend 60,6 % C
0,0355 „ H_2O „ 3,7 % H

Für die Formel $(C_6H_5)_3CCOOAg$

berechnet:	gefunden:			
C % = 60,8	60,6	—	—	—
H % = 3,8	3,7	—	—	—
Ag % = 27,3	—	26,8	27,3	27,3

Anilinsalz.

Eine ätherische Lösung der Säure giebt auf Zusatz von Anilin keinen Niederschlag; auffallenderweise löst sich also das Anilinsalz in Aether, kann aber durch Petroläther als gelblicher, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag gefällt werden; beim Erwärmen entweicht jedoch das Anilin vollständig und es hinterbleibt ein weisses Pulver, bestehend aus reiner Triphenylessigsäure vom Schmelzpunkt 264°.

Sulfonirung der Triphenylessigsäure.

In gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure löst sich die Triphenylessigsäure beim Erwärmen leicht auf mit braunrother Farbe; beim Eingiessen in Wasser scheidet sie sich grösstentheils unverändert wieder aus. Rauchende Schwefelsäure (mit einem Gehalt von 25 % Anhydrid) bildet mit

Triphenylessigsäure schon in der Kälte eine klare braunrothe Lösung; wenn man dieselbe kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt bis durch den Geruch die Bildung von schwefliger Säure wahrnembar wird, so ist die Sulfonirung beendet und eine leicht lösliche Monosulfonsäure entstanden.

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen konnte keine höher sulfonirte Säure erhalten werden, eine Thatsache, die auffällig ist angesichts der symmetrischen Struktur der Triphenylessigsäure.

Bei der Neutralisation der rohen Sulfonsäure mit kohlensaurem Baryt erhält man das normale Baryumsalz der Monosulfontriphenylessigsäure; dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und hinterbleibt beim Eindampfen als fester, farbloser, anscheinend amorpher Körper. Die Zusammensetzung entspricht folgender Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-SO_3-Ba \\ C_6H_5 > C-COO \\ C_6H_5 \end{array} \quad + H_2O.$$

Analysen:

1. 0,5844 Grm. lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 115° 0,0180 Grm. H_2O, entsprechend 3,4 % H_2O.

2. 0,4274 Grm. bei 115° getrocknetes Salz lieferten 0,1886 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 25,9 % Ba.

3. 0,5234 Grm. Salz lieferten 0,2340 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 26,3 % Ba.

4. 0,9103 Grm. Salz lieferten 0,4064 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 26,2 % Ba.

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{14}SO_5Ba$:	Gefunden:
Ba % = 26,5	25,0 26,3 26,2.
Berechnet für 1 Molekül Krystallwasser:	Gefunden:
H_2O% = 3,8	3,4.

Durch Kochen mit kohlensaurem Blei liefert die Sulfonsäure ein Gemenge von saurem und neutralen Salz, welche beide in schönen gelblichen Krystallen anschiessen; da beide in Wasser und in Alkohol nahezu gleich leicht löslich sind und vermischt auskrystallisiren, so konnten sie auf einfache Weise nicht getrennt werden. Bleibestimmungen und Elementaranalyse bewiesen, das ein Gemenge zweier Salze von folgenden Formeln vorlag:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-SO_3-Pb \\ C_6H_5 > C-COO \\ C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 > C-COOH \\ C_6H_4 < SO_3 \\ \qquad\qquad > Pb \\ C_6H_4 / SO_3 \\ C_6H_5 > C-COOH \\ C_6H_5 \end{array}$$

Oxydation der Triphenylessigsäure.

Die reine Säure ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Weder Chromsäure in Eisessiglösung noch Kaliumpermanganat greifen sie mehr als spurenweise an. Kocht man die unreine Säure, wie man sie erhält durch Fällung des ammoniakalischen Auszuges des Rohproduktes, mit einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung, so werden die Verunreinigungen durch Oxydation zerstört und die heisse, vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung scheidet einen Brei weiser Nadeln während des Abkühlens aus, welche aus dem reinen Kaliumsalz der Triphenylessigsäure bestehen, das in der alkalischen Flüssigkeit schwer löslich ist. Es dürfte dies wohl das schnellste Verfahren sein, ein reines Salz der Triphenylessigsäure aus der rohen Reaktionsmasse darzustellen.

Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird die reine Säure sehr langsam, aber vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Nebenprodukte

der Einwirkung von Trichloressigsäure auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium.

Wie schon früher erwähnt, konnte man erwarten, dass bei der Darstellung der Triphenylessigsäure als hauptsächlichste Nebenprodukte Diphenylessigsäure und γ-Anthracendicarbonsäure entstünden. Das Auskochen des Produktes mit Xylol hatte gezeigt, dass dasselbe fast keine freien Säuren, überhaupt fast keine in Xylol lösliche organische Substanz enthielt, sondern wesentlich aus Aluminiumverbindungen bestand. Durch Ausziehen mit heissem wässrigem Ammoniak musste man die Säure als Ammonsalze in Lösung bekommen; beim Ansäuren fiel rohe Triphenylessigsäure aus, die Mutterlauge musste die etwa vorhandene Diphenylessigsäure enthalten; allein die Prüfung ergab ein negatives Resultat. Durch Auskochen der rohen Aluminiumsalze mit Salzsäure hätte man alle in Wasser löslichen organischen Säuren in Lösung behommen müssen: das Filtrat enthielt aber kaum Spuren organischer Substanz, ein Beweis, dass Diphenylessigsäure bei der Reaktion entweder gar nicht entstanden oder unter den Versuchsbedingungen irgendwie umgesetzt worden war.

Die γ-Anthracendicarbonsäure war in dem Niederschlag von unreiner Triphenylessigsäure zu suchen. Dass darin noch weitere Säuren vorhanden seien, wurde aus dem beträchtlichen Verluste erkannt, den die rohe Säure beim Umkrystallisiren aus heissem Eisessig erlitt. Die Mutter-

lauge lieferte auch wirklich eine ansehnliche Menge von Säure als schmierige, von Triphenylessigsäure freie Masse, aus welcher aber reine Produkte nicht zu erhalten waren.

Um darin wenigstens indirekt die γ-Anthracendicarbonsäure nachzuweisen, wurde ein Oxydationsversuch ausgeführt; entstand durch Oxydation Anthrachinon, so war damit das ursprüngliche Vorhandensein obengenannter Säure fast sicher bewiesen. Auch hier war das Resultat negativ; γ-Anthrachinoncarbonsäure war nicht zugegen, denn es bildete sich kein Anthrachinon, sondern zwei Substanzen, welche mit keinen bekannten Verbindungen identificirt werden konnten. Da die nämlichen Körper durch Oxydation des rohen Aluminiumsalzes sich gewinnen liessen, einerlei, ob man mit Chromsäure oder mit Kaliumpermanganat oxydirt, so wurde mit diesem Rohprodukt die Oxydation in grösserem Maassstabe folgendermassen ausgeführt:

Je 200 Grm. gründlich mit heissem Wasser ausgewaschenes Aluminiumsalz werden mit einer Lösung von 250 Grm. Chromsäure in Eisessig etwa 1 Stunde lang gekocht. Unter starker Kohlensäureentwicklung entsteht eine klare grüne Lösung, welche beim Eingiessen in Wasser einen hellgelben, schlammigen Niederschlag ausscheidet; man befreit denselben durch Absaugen und Auswaschen von den essigsauren Salzen und kocht ihn wiederholt mit verdünnter Sodalösung aus, um alle Triphenylessigsäure auszuziehen; (diese Säure wird aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Salzsäure in völlig reinem Zustande abgeschieden). Die zurückbleibende Masse giebt an Kalilauge nichts ab, ist also frei von Phenolen. In viel siedendem Alkohol löst sie sich grösstentheils mit gelbrother Farbe; beim Erkalten scheidet diese Lösung einen äusserst voluminösen gelbrothen Niederschlag aus, welcher aus sehr feinen, bei 325° schmelzenden Nadeln besteht. Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen und starkem Abkühlen citrongelbe Prismen von 75° Schmelzpunkt.

Die schwerlöslichen Nadeln sublimiren sehr schön und behalten dabei constant den Schmelzpunkt 325°. Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

I. 0,1262 Grm. Substanz lieferten:

0,3834 Grm. CO_2 entsprechend 82,7 % C
0,0369 „ H_2O „ 3,3 % H.

II. 0,1081 Grm. Substanz lieferten:

0,3285 Grm. CO_2 entsprechend 82,7 % C
0,0375 „ H_2O „ 3,8 % H.

Dieser Zusammensetzung entspricht am besten die Formel C_8H_4O, für welche sich berechnet:

Beeechnet für:	Gefunden:	
C_8H_4O	I.	II.
C % = 82,8	82,7	82,7
H % = 3,4	3,3	3,8

Aller Wahrscheinlichkeit nach entspricht die Molekulargrösse des Körpers einem Vielfachen der Formel C_8H_4O.

Die gelben Prismen sind in den meisten Lösungsmitteln viel leichter löslich, als die bei 325° schmelzenden Nadeln. Aus den Lösungen scheidet sich der Körper meistens als Oel ab, welches nur sehr langsam wieder erstarrt; er destillirt unter theilweiser Zersetzung.

Die Verbrennung lieferte folgende Werthe:

0,1112 Grm. Substanz gaben:
0,3477 CO_2 entsprechend 85,3 % C
0,0548 H_2O „ 5,5 % H.

Daraus lässt sich die empirische Formel $C_{12}H_8O$ folgern:

Berechnet für $C_{12}H_8O$:	Gefunden:
C % = 85,6	85,3
H % = 4,8	5,5.

Die Eigenschaften der Körper, sowohl des bei 325° als des bei 75° schmelzenden, lassen vermuthen, dass Chinone oder Polyketone vorliegen. Die weitere Untersuchung wird zunächst darauf ausgehen, Aufschluss über die den beiden Verbindungen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe zu gewinnen. Bei der Darstellung homologer Triphenylessigsäuren gelingt es vielleicht auch, die an Stelle von Diphenylessigsäure und γ-Anthracendicarbonsäure auftretenden Produkte in einer der Untersuchung zugänglichen Form zu erhalten.

Freiburg i. B., im November 1885.
Laboratorium von Prof. Claus.

Ueber ein Dimethylnaphtochinolin;

vorläufige Mittheilung

von

J. Hastings Reed.

In Anschluss an C. Beyer's[1]) Arbeit über ein Dimethylchinolin habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 31, 47 u. 32, 125.

E. von Meyer begonnen, die aus Aceton, Paraldehyd und β-Naphtylamin durch Behandeln mit Salzsäure resultirende Base zu untersuchen. Dieselbe hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{13}N$ und ist ein weisser, krystallinischer, in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper, welcher bei 126°—127° schmilzt und sich über 360° destilliren lässt.

Von den Salzen sind bis jetzt das Pikrat, das Dichromat und das Platindoppelsalz dargestellt und analysirt worden.

Das Pikrat $(C_{15}H_{13}N)C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisirt in kleinen gelben Nadeln, die von Alkohol und Aceton sehr schwer aufgenommen werden; das Dichromat in kleinen rothgelben Nadeln, welche sich in kochendem Wasser sehr schwer, dagegen ziemlich leicht in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen und bei etwa 115° unter Zersetzung schmelzen. Ausführliche Mittheilungen über die Base und ihre Salze, sowie über ihr chemisches Verhalten sollen bald folgen.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, December 1885.

Berichtigungen.

Bd. 31. S. 37 letzte Zeile lies Kupferoxyd statt Kupferoxydul.
" " " 48 erste Zeile d. Tab. lies 1,5649 statt 1,5639.
Ebendaselbst lies 1,3208 statt 1,3028.
" " " 93 Zeile 8 v. o. lies K. Kubierschky statt C. Kubierschky.
" " " 114 " 18 v. o. " $PtCl_4$ statt $AuCl_3$.
" " " 411 " 7 v. o. " β-Chloräthylsulfonsäure statt β-Chlorpropionsäure.
" " " 480 fehlt am Schluss der Abhandlung von R. Seifert der Zusatz: Organ. chem. Laboratorium von Prof. Dr. Schmitt am Polytechnicum Dresden.
" 32. " 359 Zeile 10 v. u. lies ungesättigte Säuren statt ungesättigte Alkohole.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1885.

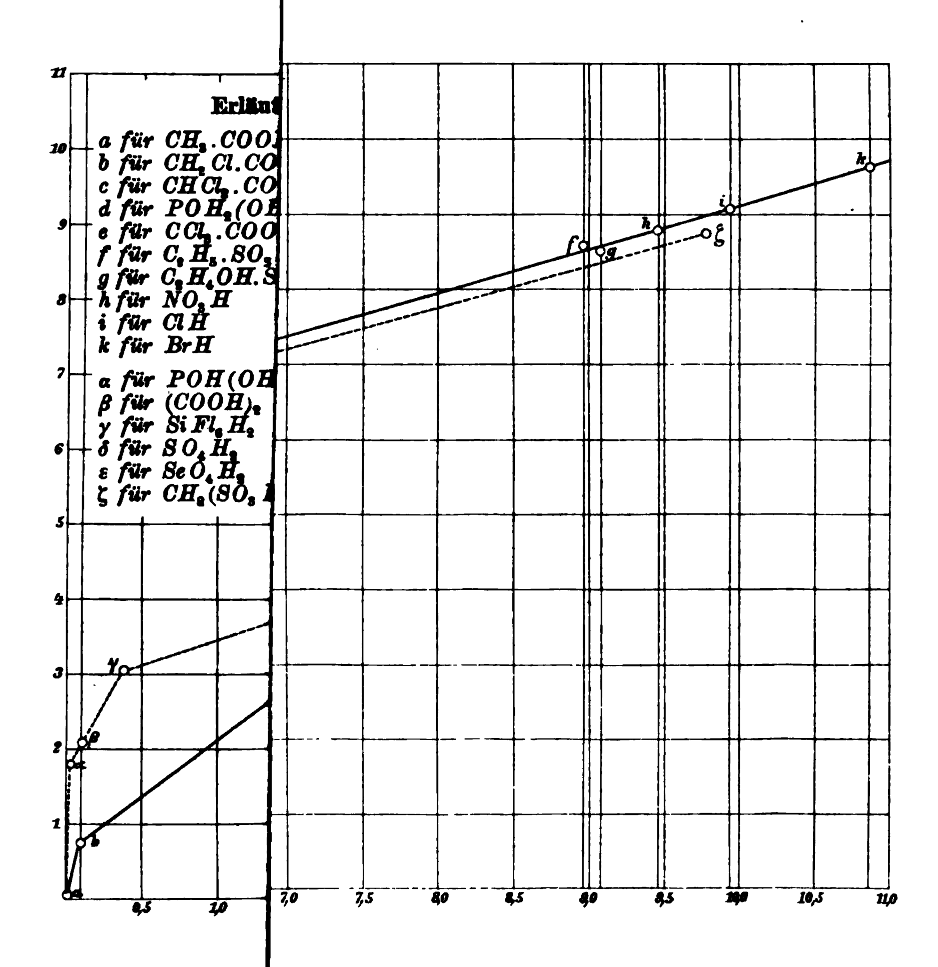
Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band **31** und **32**.

Sachregister.

Autorenregister.


Erläut
a für $CH_3.COO$
b für $CH_2Cl.CO$
c für $CHCl_2.CO$
d für $POH_2(OH$
e für $CCl_3.COO$
f für $C_2H_5.SO_3$
g für $C_2H_4OH.S$
h für NO_3H
i für ClH
k für BrH
α für $POH(OH$
β für $(COOH)_2$
γ für $SiFl_6H_2$
δ für SO_4H_2
ε für SeO_4H_2
ζ für $CH_2(SO_3H$
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0,5
1,0
7,0
7,5
8,0
8,5
9,0
9,5
10,0
10,5
11,0



